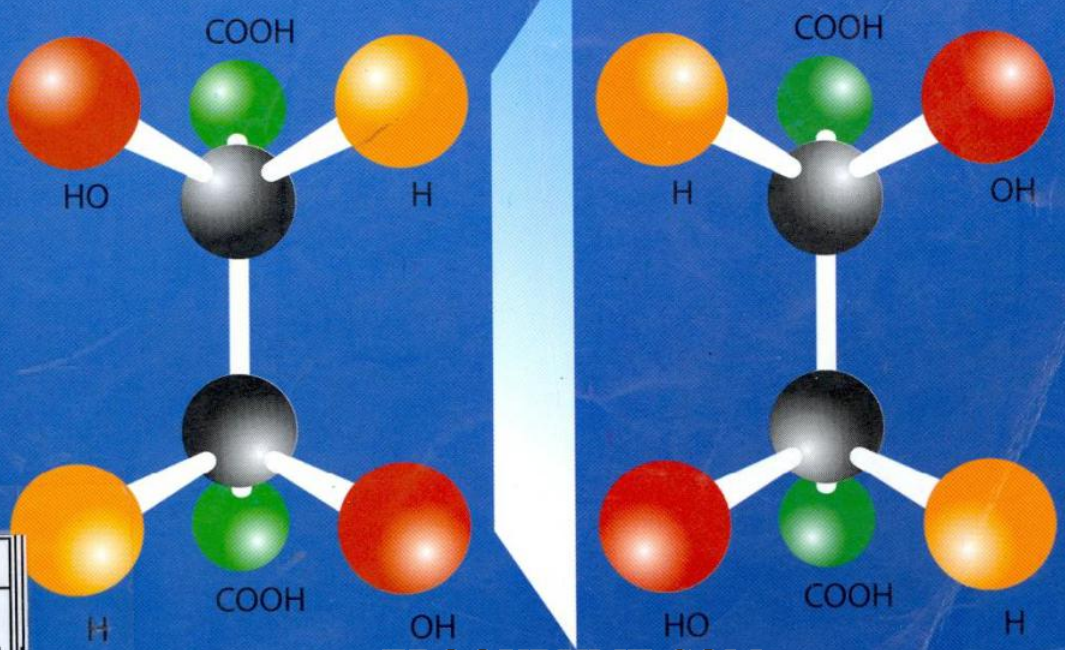
ĐẶNG NHƯ TẠI - NGÔ THỊ THUẬN

HOÁ HỌC HỮU CƠ

TẬP 1



TT TT-TV * ĐHQGHN
547
ĐA-T(1)
2010
06030

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

ĐẶNG NHƯ TẠI - NGÔ THỊ THUẬN

HÓA HỌC HỮU CƠ

Tập 1

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI

Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung:

Phó Tổng biên tập PHAN DOÃN THOẠI

Giám đốc CTCP Đầu tư và phát triển Giáo dục Hà Nội

VŨ BÁ KHÁNH

Biên tập nội dung:

PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

NGUYỄN BÍCH LAN

NGUYỄN THANH GIANG

Thiết kế sách:

ĐINH QUỐC THẮNG

Trình bày bìa:

ĐINH THANH LIÊM

Sửa bản in:

PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

Chế bản:

ĐINH QUỐC THẮNG

Công ty cổ phần Sách Đại học - Dạy nghề – Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền công bố tác phẩm.

67 – 2010/CXB/11 – 08/GD Mã số : 7K855Y0 – DAI

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

LỜI NÓI ĐẦU

Nhằm đáp ứng yêu cầu nâng cao kiến thức về hóa học hữu cơ ở bậc đại học, chúng tôi biên soạn giáo trình **Hóa học Hữu cơ** gồm hai tập, mỗi tập có 10 chương.

Nội dung tập 1 đề cập đến các chương : Đại cương về hóa học hữu cơ ; Hiđrocacbon no ; Hiđrocacbon không no ; Hiđrocacbon thơm ; Dầu mỏ và khí thiên nhiên ; Hóa học lập thể ; Phương pháp phổ và cấu tạo hợp chất hữu cơ ; Dẫn xuất halogen của hiđrocacbon ; Hợp chất cơ nguyên tố ; Ancol, phenol và ete.

Nội dung tập 2 gồm các chương : Anđehit và xeton ; Axit cacboxylic và dẫn xuất ; Hợp chất hữu cơ chứa nitơ ; Hóa học enol và ion enolat ; Hợp chất dị vòng ; Cacbohiđrat ; Amino axit, peptit và protein ; Phân tích tổng hợp lùi ; Steroit và ancaloit ; Thuốc chữa bệnh từ hợp chất hữu cơ.

Giáo trình này được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên các trường đại học, cho học viên cao học và nghiên cứu sinh chuyên về hóa học, nó cũng được dùng làm tài liệu cho cán bộ giảng dạy đại học, cán bộ nghiên cứu, giáo viên các trường phổ thông, học sinh chuyên hóa và những ai quan tâm đến hóa học hữu cơ.

Chúng tôi xin chân thành cám ơn các đồng nghiệp đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu cho bản thảo. Mặc dù đã có nhiều cố gắng, nhưng chắc chắn sách còn có những chỗ chưa làm hài lòng bạn đọc. Chúng tôi rất mong nhận được ý kiến đóng góp xây dựng để nội dung sách ngày càng hoàn thiện hơn.

Các tác giả

MỤC LỤC

Chương 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC HỮU CƠ 1

1.1 Hoá học hữu cơ 1

1.1.1 Đối tượng nghiên cứu của hoá học hữu cơ 1

1.1.2 Lược sử phát triển của hoá học hữu cơ 1

1.2 Hợp chất hữu cơ 3

1.2.1 Đặc điểm của chất hữu cơ và phản ứng hữu cơ 3

1.2.2 Phân loại và danh pháp hợp chất hữu cơ 4

1.2.3 Tách và tinh chế các hợp chất hữu cơ 7

1.2.4 Đặc trưng của chất tinh khiết 11

1.3 Cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ 12

1.3.1 Xác định thành phần nguyên tố của hợp chất hữu cơ và công thức kinh nghiệm 12

1.3.2 Xác định phân tử khối 15

1.3.3 Xác định cấu trúc bằng con đường hóa học 16

1.4 Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ 17

1.4.1 Đồng phân cấu tạo 17

1.4.2 Đồng phân không gian 19

1.5 Liên kết trong hóa học hữu cơ 19

1.5.1 Liên kết ion và liên kết cộng hóa trị. Công thức Liuyt 19

1.5.2 Điện tích quy ước 23

1.5.3 Công thức cộng hưởng 26

1.5.4 Liên kết cộng hoá trị theo cơ học lượng tử 31

1.5.5 Tính chất của liên kết cộng hoá trị 51

1.5.6 Liên kết hiđro và các tương tác yếu khác giữa các phân tử 54

1.6 Lý thuyết về sự chuyển dịch mật độ electron trong phân tử hợp chất hữu cơ 58

1.6.1 Hiệu ứng cảm ứng 59

1.6.2 Hiệu ứng trường 61

1.6.3 Hiệu ứng liên hợp 62

1.6.4 Hiệu ứng siêu liên hợp 65

1.6.5 Hiệu ứng không gian 67

1.7 Phản ứng của hợp chất hữu cơ 68

1.7.1 Nhiệt động học 69

1.7.2 Động hoá học 74

1.7.3 Xúc tác 79

1.7.4 Các tiểu phân trung gian trong phản ứng hữu cơ 94

1.7.5 Phân loại phản ứng hữu cơ và tác nhân phản ứng 101

Chương 2. HIĐROCACBON NO (ANKAN VÀ XICLOANKAN) 111

A. ANKAN 111

2.1 Đồng phân, danh pháp và cấu trúc 111

2.1.1 Đồng phân 111

2.1.2 Danh pháp 112

2.1.3 Cấu trúc và cấu dạng 115

2.2 Tính chất vật lý 119

2.3 Tính chất hóa học 122

2.3.1 Phản ứng thế 122

2.3.2 Sunfoclo hóa ankan 130

2.3.3 Nitro hóa pha hơi 131

2.3.4 Crackinh ankan 132

2.4 Phương pháp điều chế 133

2.4.1 Từ nguồn thiên nhiên 133

2.4.2 Từ hidrocacbon không no 133

2.4.3 Từ dẫn xuất halogen 133

2.4.4 Từ muối kiềm của axit cacboxylic 135

2.5 Giới thiệu một số ankan tiêu biểu 136

B. XICLOANKAN 138

2.6 Danh pháp và đồng phân 138

2.6.1 Danh pháp 138

2.6.2 Đồng phân 139

2.7 Độ bền tương đối của các xicloankan 140

2.8 Nguyên nhân sức căng của xicloankan 142

2.8.1 Xiclopropan và xiclobutan. Sức căng Bayơ 142

2.8.2 Cấu dạng của xiclopentan 144

2.8.3 Cấu dạng của xiclohexan 144

2.8.4 Dẫn xuất một lần thế của xiclohexan 150

2.8.5 Dẫn xuất hai lần thế của xiclohexan 152

2.9 Các xicloankan khác 155

2.10 Các hệ nhiều vòng no 156

2.10.1 Các hệ vòng spiran 157

2.10.2 Các hệ vòng giáp 157

2.10.3 Các hệ vòng có cầu nối 158

2.11 Điều chế monoxicloankan 159

2.11.1 Đehalogen hoá các đihalogenankan 160

2.11.2 Phản ứng cộng hợp đóng vòng 160

2.11.3 Phản ứng cộng hợp đóng vòng các anken 161
2.11.4 Từ axit đicacboxylic 161
2.11.5 Ngưng tụ đóng vòng đieste của axit đicacboxylic 161
2.11.6 Phản ứng tạo axit xicloankancacboxylic 162
2.11.7 Phản ứng ngưng tụ axyloin (Prelôc và Stôn, 1947) 162
2.11.8 Ngưng tụ nội phân tử của các đixeten (Blomki, 1947) 163
2.11.9 Phương pháp chuyển hoá các hợp chất đồng vòng khác thành xicloankan 163
2.11.10 Đóng vòng nội phân tử các đinitrin mạch dài (Ziglơ, 1933) 164

2.12 Một số monoxicloankan tiêu biểu 164

2.13 Các hệ thống vòng điamantanoit 167

2.14 Các hệ thống nhiều vòng nhỏ 168

Tóm tắt về hóa học ANKAN 169

Chương 3. HIĐROCACBON KHÔNG NO (ANKEN VÀ ANKIN) 170

A. ANKEN 170

3.1 Cấu trúc của anken 170

3.2 Các yếu tố không bão hòa 171
3.2.1 Các yếu tố không bão hòa trong hiđrocacbon 171
3.2.2 Các yếu tố không bão hòa với các dị tử 172

3.3 Đồng phân và danh pháp 173

3.4 Tính bền của anken 181
3.4.1 Nhiệt hiđro hóa 182
3.4.2 Hiệu ứng nhóm thế 183
3.4.3 Sự khác nhau về năng lượng của đồng phân *cis - trans* 185
3.4.4 Tính bền của xicloanken 186

3.5 Tính chất vật lí 189

3.6 Tính chất hóa học 192
3.6.1 Phản ứng cộng electrophin vào nối đôi anken 192
3.6.2 Phản ứng cộng gốc 215
3.6.3 Hiđro hóa xúc tác anken 218
3.6.4 Oxi hóa anken 220
3.6.5 Phản ứng đime hóa và trime hóa 229

3.7 Phương pháp điều chế anken 231
3.7.1 Tổng hợp anken thông qua phản ứng tách ankyl halogenua 231
3.7.2 Tổng hợp anken thông qua phản ứng đehiđrat hóa ancol 233
3.7.3 Tổng hợp anken bằng phương pháp công nghiệp ở nhiệt độ cao 234
3.7.4 Tách loại Hopman (Hofmann) 236
3.7.5 Phản ứng khử hóa ankin 236

3.7.6 Phản ứng Vittic (Wittig) 236
3.7.7 Các phản ứng trao đổi 237
3.8 Một số anken tiêu biểu 237
B. POLIEN 241
3.9 Phân loại polien 241
3.10 Độ bền tương đối của các ankađien 241
3.11 Alen và đồng đẳng 243
3.11.1 Tính chất hóa học của các alen 244
3.11.2 Phương pháp điều chế 248
3.12 Các polien liên hợp 249
3.12.1 Cấu trúc của buta-1,3-đien 249
3.12.2 Tính chất hoá học của đien liên hợp 251
3.12.3 Giới thiệu các chất tiêu biểu 264
3.12.4 Các hiđrocacbon mạch không vòng có nhiều hơn hai nối đôi liên hợp 266
3.12.5 Các hợp chất vòng có nhiều nối đôi 267
3.12.6 Hoạt tính sinh học của một số anken và polien 268
C. TECPEN 270
3.13 Monotecpen 271
3.13.1 Các monotecpen không vòng 271
3.13.2 Các monotecpen vòng 273
3.13.3 Các monotecpen hai vòng 275
3.14 Các sesquitecpen 278
3.14.1 Các sesquitecpen không vòng 278
3.14.2 Các sesquitecpen một vòng, hai vòng và ba vòng 278
3.15 Các đitecpen 279
3.15.1 Các đitecpen không vòng 279
3.15.2 Các đitecpen vòng 279
3.16 Các tritecpen 280
3.17 Các tetratecpen 280
D. ANKIN 281
3.18 Cấu trúc của ankin 282
3.19 Đồng phân và danh pháp 283
3.20 Tính chất vật lý 284
3.21 Tính chất hóa học 286
3.21.1 Tính axit của ankin 287
3.21.2 Phản ứng cộng ion axetilua vào nhóm cacbonyl và epoxit 290

3.21.3 Phản ứng cộng của ankin 291
3.21.4 Phản ứng cộng electrophin 293
3.21.5 Phản ứng cộng nucleophin 298
3.21.6 Phản ứng oligome hóa 299
3.21.7 Phản ứng oxi hóa 300
3.22 Phương pháp điều chế 302
3.22.1 Axetilen 302
3.22.2 Điều chế các đồng đẳng của axetilen 303
3.23 Giới thiệu một số ankin tiêu biểu 304
3.24 Hoạt tính sinh học của một số ankin 305
Tóm tắt về hóa học ANKEN 307
Tóm tắt về hoá học ĐIEN 308
Tóm tắt về hóa học ANKIN 308

Chương 4. HIĐROCACBON THƠM (AREN) 309
A. BENZEN 309
4.1 Công thức cấu trúc của benzen. Công thức Kekule 309
4.1.1 Phản ứng đặc trưng của benzen 311
4.1.2 Tính bền đặc biệt của benzen 311
4.2 Obitan phân tử của benzen 313
4.3 Dẫn xuất thế của benzen và cách gọi tên 315
4.4 Tính chất vật lí 317
4.5 Tính chất hóa học 319
4.5.1 Một số phản ứng thế electrophin 320
4.5.2 Phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do 349
4.5.3 Các phản ứng cộng 350
4.5.4 Phản ứng oxi hoá 352
4.6 Các phương pháp điều chế benzen 352
4.7 Các ankyl- , ankenyl- và ankinylbenzen 353
B. HỢP CHẤT THƠM NHIỀU VÒNG 356
4.8 Danh pháp 356
4.9 Các aren nhiều vòng riêng rẽ 359
4.9.1 Các vòng nối liền 359
4.9.2 Các vòng nối cách 360
4.10 Hidrocacbon thơm đa vòng giáp cạnh 368
C. HỢP CHẤT THƠM KHÔNG CÓ VÒNG BENZEN 383
Tóm tắt về hoá học HIĐROCACBON THƠM 390

Chương 5. DẦU MỎ VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN 391
5.1 Nguồn gốc dầu mỏ 391
5.2 Thành phần dầu mỏ 392
5.2.1 Thành phần nguyên tố của dầu mỏ 392
5.2.2 Thành phần hidrocacbon 393
5.2.3 Thành phần phi hidrocacbon 394
5.3 Phân loại dầu mỏ 398
5.3.1 Phân loại dầu mỏ theo bản chất hoá học 398
5.3.2 Phân loại dầu mỏ theo bản chất vật lý 398
5.4 Tiền xử lý dầu thô 398
5.5 Các quá trình lọc dầu 400
5.5.1 Tách bằng chưng cất phân đoạn 400
5.5.2 Tách bằng cách chiết dung môi 402
5.5.3 Các quá trình chuyển hóa 402
5.6 Các sản phẩm dầu mỏ 414
5.6.1 Xăng 414
5.6.2 Phân đoạn dầu hoả 416
5.6.3 Nhiên liệu điezen 417
5.6.4 Nhiên liệu phản lực 417
5.6.5 Dầu đốt (còn gọi là dầu FO) 417
5.6.6 Dầu bôi trơn 417
5.6.7 Nhựa đường 418
5.6.8 Sản phẩm hoá dầu 418
5.7 Năng lượng thế giới từ dầu mỏ 418
5.8 Nhiên liệu lỏng thay thế dầu mỏ 423
5.8.1 Đá nhựa 423
5.8.2 Đá dầu 423
5.8.3 Dầu từ than đá 424
5.9 Sự phát triển của công nghiệp dầu mỏ thế giới 425
5.10 Các vấn đề về môi trường liên quan đến dầu khí 425
5.10.1 Sự cố tràn dầu và công nghệ xử lý 426
5.10.2 Các vấn đề của rác dầu 427
5.11 Khí thiên nhiên 427
5.11.1 Thành phần 428
5.11.2 Xử lý khí 428
5.11.3 Tính chất 429
5.11.4 Giới hạn nổ 429
5.11.5 Trữ lượng khí toàn thế giới 429
5.11.6 Ứng dụng 430
5.12 Về tiềm năng và sản xuất dầu khí của Việt Nam 431

Chương 6. HÓA HỌC LẬP THỂ 432

6.1 Đồng phân quang học 433

6.1.1 Ánh sáng phân cực phẳng và hiện tượng quang hoạt 433

6.1.2 Phân tử có cacbon bất đối xứng. Các phân tử không trùng vật - ảnh 436

6.1.3 Tính không trùng vật - ảnh 437

6.1.4 Phương pháp biểu diễn cấu trúc không gian của phân tử hữu cơ 437

6.1.5 Hợp chất có một nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử 439

6.1.6 Công thức chiếu Fisơ 440

6.1.7 Đồng phân lập thể không đối quang 441

6.1.8 Cách gọi tên các đồng phân đối quang 448

6.2 Biến thể raxemic 452

6.2.1 Sự tạo thành biến thể raxemic 452

6.2.2 Phương pháp tách riêng biến thể raxemic thành các đối quang 454

6.2.3 Tổng hợp bất đối xứng 458

6.3 Đồng phân quang học của những hợp chất có chứa nitơ, photpho, lưu huỳnh và silic 459

6.4 Tính đặc thù lập thể của các hợp chất có hoạt tính sinh học 461

6.5 Thuốc quang hoạt (chiral drugs) 463

Chương 7. PHƯƠNG PHÁP PHỔ VÀ CẤU TẠO HỢP CHẤT HỮU CƠ 465

7.1 Các nguyên lí của phổ phân tử: Bức xạ điện từ 465

7.2 Các trạng thái năng lượng của phân tử 467

7.3 Phổ hồng ngoại 470

7.4 Phổ tử ngoại - khả kiến (UV-VIS) 474

7.5 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) 477

7.5.1 Phổ NMR. Số lượng tín hiệu. Các proton tương đương và không tương đương 478

7.5.2 Phổ NMR. Vị trí của tín hiệu. Độ chuyển dịch hoá học 481

7.5.3 Phổ NMR. Diện tích pic và việc xác định số proton 486

7.5.4 Phổ NMR. Sự tách vạch. Tương tác spin-spin 487

7.5.5 Phổ NMR. Hằng số tương tác spin-spin 496

7.5.6 Phổ NMR. Các phổ phức tạp. Phép đánh dấu đơteri 496

7.5.7 Sự tương đương về từ của các proton 499

7.5.8 Phổ ^{13}C-NMR 502

7.5.9 Phổ ^{13}C-NMR. Sự tách vạch 503

7.5.10 Phổ ^{13}C-NMR. Sự diễn giải phổ 505

7.5.11 Sử dụng phổ DEPT để tính toán số hiđro liên kết với ^{13}C 508

7.5.12 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều (2D NMR): COSY và HETCOR 509

7.6 Phổ khối lượng 513

7.7 Sắc kí khí, sắc kí - khối phổ và khối phổ - khối phổ 517

Chương 8. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON 520

8.1 Danh pháp và đồng phân 520

8.2 Tính chất vật lý 522

8.3 Tính chất hóa học 525

8.3.1 Phản ứng thế nucleophin 527

8.3.2 Phản ứng tách 549

8.3.3 Khả năng phản ứng của các alyl và benzyl halogenua 560

8.3.4 Khả năng phản ứng của vinyl và aryl halogenua 562

8.3.5 Quan hệ giữa phản ứng thế và phản ứng tách 565

8.3.6 Phản ứng với kim loại 568

8.4 Các phương pháp điều chế 569

8.4.1 Halogen hóa trực tiếp các hiđrocacbon 569

8.4.2 Cộng hiđro halogenua vào anken và ankin 573

8.4.3 Tổng hợp dẫn xuất halogen từ ancol 574

8.4.4 Dùng halogen phân huỷ muối bạc của axit cacboxylic làm giảm đi một nguyên tử cacbon so với chất đầu (phản ứng Hunsdiecker, 1935) 574

8.4.5 Đi từ các halogenua khác 575

8.4.6 Đi từ muối arenđiazoni (phản ứng Sandmeyer) 575

8.5 Giới thiệu các chất tiêu biểu 575

Tóm tắt về hoá học ANKYL HALOGENUA 581

Tóm tắt về hoá học ARYL HALOGENUA 581

Chương 9. HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ 582

A. HỢP CHẤT CƠ KIM 582

9.1 Phương pháp điều chế 583

9.1.1 Tác dụng của kim loại với dẫn xuất halogen 583

9.1.2 Trao đổi halogen với kim loại 586

9.1.3 Thế kim loại trong hợp chất cơ kim bằng kim loại khác 586

9.1.4 Tác dụng của hợp chất cơ kim với halogenua kim loại 587

9.1.5 Tác dụng của hợp chất cơ kim với hiđrocacbon có hiđro linh động 587

9.1.6 Cộng kim loại và hiđro vào anken 587

9.2 Tính chất 587

9.3 Hợp chất cơ magie 590

9.3.1 Cấu tạo của hợp chất cơ magie 590

9.3.2 Tính chất hóa học 591

9.4 Các hợp chất cơ natri và cơ lithi 597

9.5 Hợp chất cơ kẽm 598

9.6 Hợp chất cơ thủy ngân 601
9.6.1 Phương pháp điều chế 601
9.6.2 Tính chất hóa học 603
9.7 Hợp chất cơ thiếc 603
9.7.1 Phương pháp điều chế 603
9.7.2 Tính chất hóa học 605
9.8 Hợp chất cơ kim của kim loại chuyển tiếp 605
9.8.1 Phức π của kim loại chuyển tiếp 605
9.8.2 Hợp chất chứa liên kết σ cacbon – kim loại chuyển tiếp 608
B. HỢP CHẤT CƠ PHI KIM 610
9.9 Hợp chất cơ photpho 610
9.9.1 Hợp chất cơ photpho loại P – C 611
9.9.2 Hợp chất cơ photpho loại P – O – C 617
9.9.3 Vũ khí hóa học 620
9.10 Hợp chất cơ silic 622
9.10.1 Silan và các dẫn xuất 623
9.10.2 Các hợp chất liên kết Si – C 625
9.11 Hợp chất cơ asen 628
9.11.1 Phương pháp điều chế 628
9.11.2 Tính chất 629
9.12 Hợp chất cơ antimon 630

Chương 10. ANCOL, PHENOL VÀ ETE 632
A. ANCOL 633
A_1. Monoancol 633
10.1 Cấu trúc của ancol 633
10.2 Danh pháp và đồng phân 634
10.3 Tính chất vật lý 635
10.4 Tính chất hóa học 640
10.4.1 Tính axit. Phản ứng tạo thành ancolat kim loại 641
10.4.2 Các phản ứng tạo thành ete và este 643
10.4.3 Phản ứng đehiđrat hóa tạo thành anken 650
10.4.4 Đehiđrat hóa lưỡng phân tử tạo thành ete 652
10.4.5 Các phản ứng đehiđro hóa và oxi hóa 652
10.4.6 Sự oxi hóa sinh học các ancol 656
10.5 Phương pháp điều chế 660
10.5.1 Tổng hợp từ anken 660

10.5.2 Thuỷ phân dẫn xuất halogen 661
10.5.3 Tổng hợp ancol từ hợp chất cơ magie và cơ lithi 661
10.5.4 Khử hóa andehit và xeton 662
10.5.5 Điều chế ancol bằng cách khử axit cacboxylic và este 663
10.5.6 Khử các epoxit (oxiran) bằng lithi nhôm hiđrua 664
10.5.7 Sự tương tác của ankyl halogenua và ankyl tosylat với kali supeoxit 665
10.6 Giới thiệu các chất tiêu biểu 665
10.7 Ancol không no. Enol 669
10.8 Thiol (mecaptan) 671
10.8.1 Phương pháp điều chế 672
10.8.2 Tính chất 672
A_2. Poliancol 674
10.9 Các điol (glicol) và poliol 674
10.9.1 Tính chất vật lý 674
10.9.2 Tính chất hoá học 675
B. PHENOL 678
10.10 Danh pháp 678
10.11 Tính chất vật lý 679
10.12 Tính chất hoá học 681
10.12.1 Tính axit của phenol 682
10.12.2 Phản ứng thế hiđro của nhóm hiđroxi phenolic 685
10.12.3 Phản ứng thế nhóm hiđroxi phenolic 687
10.12.4 Phản ứng thế ở vòng thơm 688
10.12.5 Phản ứng oxi hóa 695
10.12.6 Phản ứng khử hóa 696
10.13 Phương pháp điều chế 696
10.13.1 Đi từ nhựa than đá 696
10.13.2 Phương pháp kiềm chảy 697
10.13.3 Theo phương pháp Rasic (U. Raschig, 1930) 697
10.13.4 Phương pháp cumen 697
10.13.5 Một số phương pháp khác 698
10.14 Giới thiệu các chất tiêu biểu 699
C. CÁC DẪN XUẤT Ở NHÓM CHỨC CỦA ANCOL VÀ PHENOL 704
10.15 Este của axit vô cơ 704
D. ETE VÀ EPOXIT 705
10.16 Ete 705
10.16.1 Phương pháp điều chế 705

10.16.2 Tính chất vật lý 710
10.16.3 Tính chất hoá học 717
10.16.4 Giới thiệu các chất tiêu biểu 721
10.17 Ete vòng 724
10.18 Thioete (sunfua) 726
10.19 Ete crao 729
Tóm tắt về hoá học ANCOL 732
Tóm tắt về hoá học GLICOL 733
Tóm tắt về hoá học THIOL 734
Tóm tắt về hoá học PHENOL 735

TÀI LIỆU THAM KHẢO 737

MỤC LỤC TRA CỨU 739

Chương 1
ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC HỮU CƠ

1.1 Hóa học hữu cơ

1.1.1 Đối tượng nghiên cứu của hóa học hữu cơ

Cacbon là một nguyên tố hóa học rất đặc biệt : *các nguyên tử cacbon có thể kết hợp với nhau và với nguyên tử của nguyên tố khác tạo nên trên mười triệu hợp chất khác nhau*, đó là những hợp chất của cacbon. Trong khi đó, tất cả các nguyên tố hóa học còn lại của bảng tuần hoàn chỉ có thể tạo nên khoảng một triệu hợp chất không chứa cacbon.

Những hợp chất của cacbon với các nguyên tố khác trừ một số ít hợp chất đơn giản không chứa hiđro như các oxit của cacbon, các muối cacbonat, các cacbua và cacbonyl kim loại được gọi là **hợp chất hữu cơ.**

Ngành hóa học chuyên nghiên cứu các hợp chất hữu cơ được gọi là **hóa học hữu cơ.**

Vì các hợp chất hữu cơ bao gồm hiđrocacbon và các dẫn xuất của chúng, nên cũng có thể coi hóa học hữu cơ là ngành hóa học chuyên nghiên cứu hiđrocacbon và các dẫn xuất của hiđrocacbon.

Vậy đối tượng nghiên cứu của hóa học hữu cơ hiện nay là hiđrocacbon và những dẫn xuất của chúng.

1.1.2 Lược sử phát triển của hóa học hữu cơ

Từ thời cổ xưa, loài người đã biết sản xuất và sử dụng các sản phẩm hữu cơ ở dạng không tinh khiết hoặc hỗn hợp như đường mía, đường củ cải đỏ, rượu, giấm, phẩm nhuộm xanh indigo, đỏ alizarin, tinh dầu thơm, v.v... ; song mãi tới thế kỷ XVIII mới phân lập được từ thực vật và động vật một số hợp chất hữu cơ tương đối tinh khiết như axit xitric, axit tactric, ure, v.v...

Đến đầu thế kỷ XIX, các nhà hóa học đã thu nhận thêm nhiều hợp chất hóa học từ nguồn sinh vật (thực vật và động vật) và nhận thấy chúng có nhiều tính chất giống nhau nhưng lại khác biệt rõ rệt với tính chất của các chất nhận được từ nguồn khoáng vật. Vì thế hóa học hữu cơ đã được tách ra thành một ngành độc lập (Beczeliuyt[*)], 1806) vì hồi đó chỉ

[*)] *Beczeliuyt (Jöns Jacob Berzelius ; 1779-1848), nhà hóa học Thụy Điển, người đầu tiên đã đưa ra các thuật ngữ hóa học vô cơ, hóa học hữu cơ và hệ thống các kí hiệu hóa học còn được dùng đến ngày nay. Ông cũng nghiên cứu khối lượng các nguyên tử, dùng oxi làm tiêu chuẩn ; phát hiện và tinh chế các nguyên tố ceri, lithi, silic, thori, titan và zirconi.*

biết có các chất hữu cơ thiên nhiên tồn tại trong cơ thể động vật và thực vật. Cũng vì vậy, đã xuất hiện một quan điểm duy tâm gọi là "thuyết lực sống", theo đó thì các hợp chất hữu cơ chỉ có thể sinh ra trong cơ thể sống nhờ có một lực huyền bí nào đó. Nhưng không bao lâu sau đó, nhiều kết quả thực nghiệm cho thấy các hợp chất hữu cơ có thể được tổng hợp từ các hợp chất vô cơ. Một trong những thí nghiệm nổi tiếng được Vuêlơ*) thực hiện năm 1828. Ông đã chuyển hóa amoni xianat, thu được từ amoniac và các hóa chất vô cơ khác, thành ure bằng cách đun nóng không có oxi.

$$\underset{\text{Amoni xianat}}{NH_4^+\ ^-OCN} \xrightarrow{t^o} \underset{\text{Ure}}{H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2}$$

Ure do Vuêlơ tổng hợp giống hệt ure thiên nhiên được tổng hợp trong cơ thể động vật có vú. Ure vốn được xem là từ cơ thể sống và chứa đựng lực sống, trong khi đó amoni xianat là chất vô cơ không có lực sống. Tuy vậy, một vài nhà hóa học cho rằng vết lực sống từ bàn tay của Vuêlơ đã gây ra phản ứng, nhưng đại đa số công nhận khả năng tổng hợp các hợp chất hữu cơ từ vô cơ, và "thuyết lực sống" đã bị bác bỏ.

Đến giữa thế kỷ XIX, nhờ tích luỹ được nhiều tài liệu thực nghiệm về tổng hợp hữu cơ, một số thuyết đầu tiên về hóa học hữu cơ đã ra đời, như thuyết gốc của Libic (J. v. Liebig) và Vuêlơ (F. Wöhler, 1832), thuyết kiểu của Giera (L. Gerard, 1851), quan niệm về hóa trị (E. Frankland, 1852 ; A. Kekule, Kupe, 1857-1858). Trên cơ sở những thành tựu của hóa hữu cơ đã đạt được thời kỳ đó, Butlerop**) đã đề ra thuyết cấu tạo hóa học (1861) : "Tính chất của các hợp chất phụ thuộc không những vào bản chất và số lượng các nguyên tử tham gia vào thành phần phân tử mà còn phụ thuộc vào cấu tạo hóa học của phân tử, tức là thứ tự sắp xếp của các nguyên tử trong phân tử". Cùng với việc giải thích hiện tượng đồng đẳng, đồng phân, thuyết cấu tạo hóa học cũng mở đường cho tổng hợp hữu cơ phát triển mạnh mẽ. Tiếp theo đó là phát hiện của Paxtơ (L. Pasteur) về hiện tượng đồng phân quang học (1860) và giả thuyết về cấu tạo tứ diện của cacbon do Van Hôp (Van't Hoff) và Lơ Ben (Le Bel) đề ra (1874) đã làm cơ sở cho sự phát triển của hóa học lập thể.

Đầu thế kỷ XX với việc đưa ra thuyết cấu trúc electron của các phân tử hợp chất hữu cơ (1916), Liuyt (G. N. Lewis) đã bước đầu đặt cơ sở về liên kết cộng hóa trị trong hóa học hữu cơ. Trong giai đoạn phát triển tiếp theo đó, nhờ có những đóng góp của Paulinh (L. Pauling), Ingon (K. Ingold), Hucken (W. Hückel) và nhiều người khác, thuyết cấu tạo hiện đại đã được áp dụng có kết quả vào nghiên cứu hóa học hữu cơ.

---

*) *Vuêlơ (Friedrich Wöhler ; 1800-1882), nhà hóa học Đức nổi tiếng với công trình lần đầu tiên tổng hợp hợp chất hữu cơ từ hợp chất vô cơ. Ông cũng là người tìm ra phương pháp tinh chế nhôm là kim loại đắt nhất thời bấy giờ.*

**) *Butlerop (Aleksandr Mikhailovich Butlerov ; 1828-1886), nhà hóa học hữu cơ Nga, viện sĩ Viện hàn lâm Xanh Petecbua (1871), xây dựng và chứng minh thuyết cấu tạo hóa học (1861), người đầu tiên giải thích hiện tượng đồng phân (1864).*

Sự mở rộng kiến thức về bản chất liên kết hóa học đã giúp cho sự hiểu biết sâu sắc hơn về phản ứng hữu cơ có nhiều điểm đặc biệt so với các phản ứng vô cơ. Nhờ nghiên cứu cơ chế và quan hệ giữa cấu trúc phân tử và khả năng phản ứng, hóa hữu cơ từ một khoa học kinh nghiệm cho đến đầu thế kỷ XX, đã trở thành một khoa học có cơ sở lí thuyết nghiêm ngặt.

Các phương pháp nghiên cứu hiện đại như quang phổ, sắc kí, động học, v.v... đã có đóng góp to lớn cho hóa học hữu cơ. Nhờ các phương pháp đó người ta có thể phân tích các cấu trúc phức tạp một cách nhanh chóng, giải quyết nhanh nhiều vấn đề mà trước đây đòi hỏi hàng năm.

Nhân đây, ta cũng cần có vài nét về **các thành tựu của hóa học hữu cơ hiện đại**. Có thể nói thành tựu lớn nhất thuộc về tổng hợp hữu cơ. Đối với tổng hợp hữu cơ hiện đại, thực tế không có nhiệm vụ nào không vượt qua được. Hiện nay, sự phát triển của hóa học hữu cơ đã bước sang giai đoạn giải quyết các nhiệm vụ quan trọng, như là quan hệ định lượng giữa cấu trúc phân tử và các tính chất vật lí và sinh học của chúng.

Vài chục năm gần đây nhiều chuyên ngành của hóa hữu cơ đã phát triển mạnh mẽ và trở thành các khoa học độc lập. Ở đây có thể kể đến hóa học lập thể, hóa học các hợp chất cao phân tử, hóa học các hợp chất thiên nhiên và hợp chất có hoạt tính sinh lí, hóa học các hợp chất cơ nguyên tố, hóa học các hợp chất dị vòng,v.v... Sự tiếp giáp giữa hóa hữu cơ và hóa sinh làm xuất hiện phương hướng khoa học mới như sinh học phân tử và hóa sinh hữu cơ. Nhưng tất cả đều tuân theo các quy luật chung của hóa học hữu cơ.

Các phương pháp của hóa hữu cơ có ý nghĩa đặc biệt đối với các ngành sản xuất lớn như chất dẻo, tơ sợi tổng hợp, cao su tổng hợp, các sản phẩm chế biến dầu và khí v.v... là sản phẩm tổng hợp hữu cơ cơ bản. Bên cạnh đó, hóa hữu cơ cũng có vai trò to lớn trong tổng hợp hữu cơ tinh vi, bao gồm thuốc chữa bệnh, vitamin, hocmon, mỹ phẩm, pheromon và nhiều chất khác nữa.

1.2 Hợp chất hữu cơ

1.2.1 Đặc điểm của chất hữu cơ và phản ứng hữu cơ

Chúng ta cần xét riêng hóa học của cacbon là do chúng có những đặc điểm sau :

- Sở dĩ tồn tại một số lượng rất lớn các hợp chất hữu cơ (trên 10 triệu chất) là do các nguyên tử cacbon có khả năng đặc biệt, không những nó có thể liên kết với những nguyên tử của nguyên tố khác mà còn có thể liên kết được với nhau tạo thành mạch dài, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng kín bằng liên kết cộng hóa trị ; mặt khác, giữa các nguyên tử cacbon còn có khả năng tạo thành liên kết bội. Rất hiếm các chất vô cơ mà trong phân tử có chứa nhiều nguyên tử của cùng một nguyên tố như cacbon trong phân tử chất hữu cơ.

- Phần lớn các chất hữu cơ đều cháy được, ít bền ở nhiệt độ cao, không tan trong nước, trong dung dịch không phân li thành ion ; trong khi đó, đa số các chất vô cơ đều không cháy, chịu được nhiệt độ cao, tan trong nước và phân li thành ion trong dung dịch.

- Một đặc điểm nổi bật của các chất hữu cơ là xuất hiện hiện tượng đồng phân, đồng đẳng, hỗ biến và những biểu hiện rất phong phú về mặt lập thể, trong khi đó hiện tượng này rất hiếm ở các chất vô cơ.

- Các phản ứng ion ở hóa vô cơ thường xảy ra nhanh và theo một hướng nhất định, đa số phản ứng của hợp chất hữu cơ đòi hỏi nhiều thời gian, xảy ra với tốc độ chậm theo nhiều hướng khác nhau, hiệu suất phản ứng nói chung không cao, phản ứng không tiến hành đến cùng, chỉ đạt tới một cân bằng thuận nghịch.

1.2.2 Phân loại và danh pháp hợp chất hữu cơ

Hiện nay số lượng hợp chất hữu cơ đã biết lên tới trên 10 triệu và hàng năm còn được bổ sung thêm vài trăm ngàn chất mới. Vì vậy, vấn đề phân loại và danh pháp hợp chất hữu cơ là cấp bách và thời sự.

a) Phân loại hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ có thể được phân loại theo nhóm chức hoặc theo mạch cacbon.

a_1) Phân loại theo nhóm chức

Các hợp chất hữu cơ gồm hai loại chính là hiđrocacbon (phân tử chỉ chứa hai nguyên tố cacbon và hiđro) và các dẫn xuất của hiđrocacbon. Các dẫn xuất của hiđrocacbon là những hợp chất có nhóm chức ; bản thân hiđrocacbon cũng có thể có nhóm chức. Nhóm chức là nhóm nguyên tử (hoặc nguyên tử) quyết định tính chất hóa học của phân tử hữu cơ. Bảng 1.1 dẫn ra một số nhóm chức và các lớp hợp chất hữu cơ tương ứng.

Khi trong phân tử chỉ có một nhóm chức duy nhất, ta có **hợp chất đơn chức**, thí dụ CH_3CH_2OH, CH_3COOH,... Nếu có hai hay nhiều nhóm chức giống nhau trong phân tử, ta có **hợp chất đa chức**, thí dụ $HOCH_2CHOHCH_2OH$, $HOOCCH_2COOH$,... Trong trường hợp có hai hay nhiều nhóm chức khác nhau trong phân tử, ta có **hợp chất tạp chức**, thí dụ H_2NCH_2COOH, $HOCH_2CHOHCHO$,...

Bảng 1.1 Một số nhóm chức chính và lớp hợp chất hữu cơ tương ứng

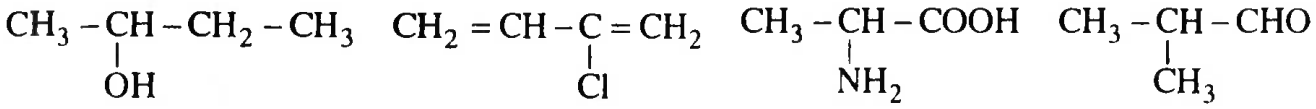
Nhóm chức		Tên lớp chất	Công thức chung của hợp chất
Công thức	Tên gọi		
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-$	Liên kiết đôi	Anken	
$-C\equiv C-$	Liên kiết ba	Ankin	
– F, – Cl, – Br, – I (– Hal)	Halogen	Dẫn xuất halogen	R – Hal
– OH	Hiđroxyl	Ancol Phenol	R – OH Ar – OH
– O –	Ete	Ete	R – O – R'
– SH	Mecapto	Thioancol	R – SH
$-NH_2$	Amino	Amin (bậc một)	$R-NH_2$
$-NO_2$	Nitro	Hợp chất nitro	$R-NO_2$
$>C=O$	Cacbonyl	Anđehit Xeton	R – CH = O R – CO – R'
– COOH	Cacboxyl	Axit cacboxylic	R – COOH
$-SO_3H$	Sunfo	Axit sunfonic	$R-SO_3H$

R : gốc hiđrocacbon bất kỳ ; Ar : gốc hiđrocacbon thơm.

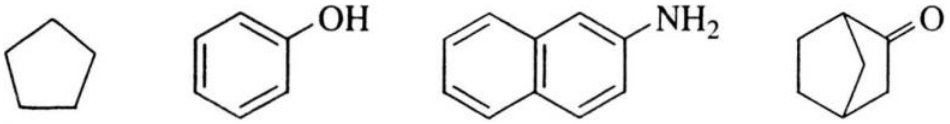
a_2) Phân loại theo mạch cacbon

Hiđrocacbon và dẫn xuất của hiđrocacbon đều có thể được phân loại theo mạch cacbon (mạch hở và mạch vòng, mạch no và mạch không no,...). Thí dụ :

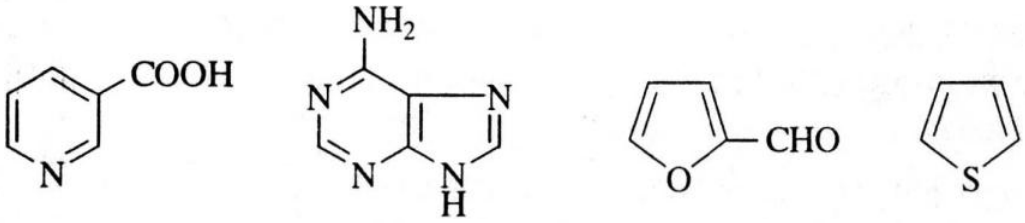
Các hợp chất không vòng hay mạch hở (acyclic compounds), còn gọi là các hợp chất béo[*] (aliphatic compounds), mạch gồm các nguyên tử cacbon nối với nhau thành chuỗi hở không đóng vòng.



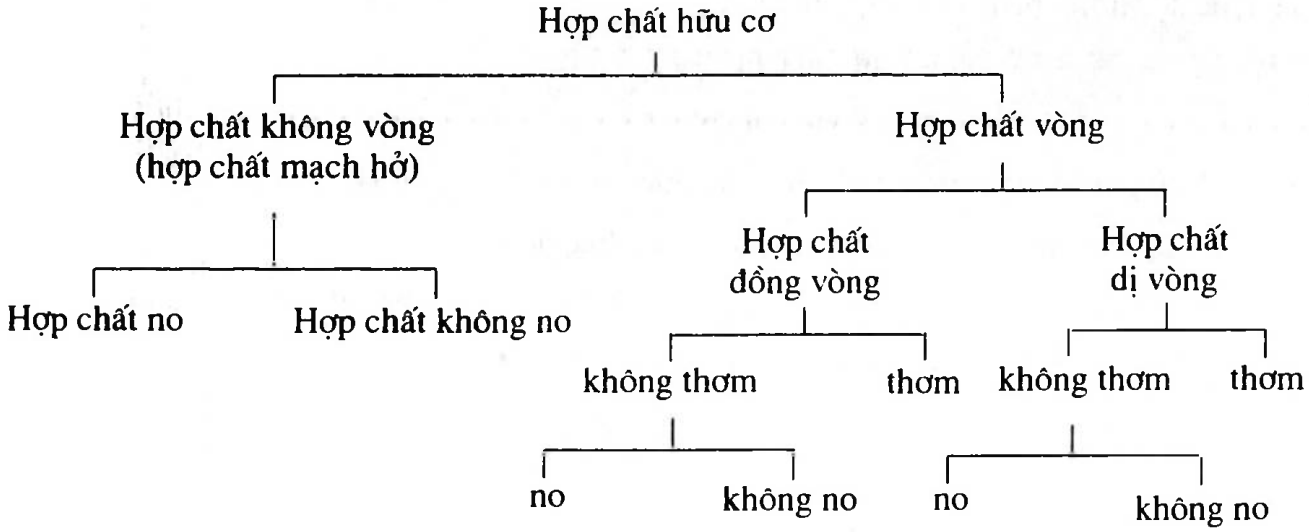
Các hợp chất đồng vòng (isocyclic compounds), mạch của vòng gồm toàn các nguyên tử cacbon. Nhóm hợp chất đồng vòng bao gồm các hợp chất vòng thơm[**] (aromatic compounds), mà chất đại diện quan trọng nhất là benzen và các hợp chất vòng béo tức vòng không thơm (alicyclic compounds)



Các hợp chất dị vòng (heterocyclic compounds), mạch của vòng gồm các nguyên tử cacbon và một hoặc một số dị nguyên tử như nitơ, oxi hoặc lưu huỳnh,...



Hệ thống phân loại theo mạch cacbon có thể tóm tắt trong sơ đồ dưới đây :



---

[*] *Tên gọi "hợp chất béo" là do một số chất quan trọng của dãy là thành phần của các chất béo.*

[**] *Một số chất của dãy này có mùi thơm (thành phần của nhựa cánh kiến trắng, dầu hạnh nhân, v.v...).*

Khi xét các hợp chất hữu cơ, ta cần xem xét cả nhóm chức lẫn mạch cacbon ; hai bộ phận này của phân tử có liên quan chặt chẽ với nhau.

b) Danh pháp hợp chất hữu cơ

Trong giai đoạn phát triển đầu tiên của hóa học, tên gọi các hợp chất hữu cơ thường gắn liền với nguồn gốc tìm ra nó, hoặc một tính chất đặc trưng nào đó của hợp chất. Bằng cách này chúng ta có **tên gọi thường**, tức là tên gọi không theo một hệ thống nào cả. Chẳng hạn HCOOH, tức axit có trong cơ thể loài kiến *Formica rufa* được gọi là axit fomic, còn tên gọi axit axetic CH_3COOH xuất phát từ tên vi khuẩn *Mycoderma aceti* có khả năng phân giải một số chất hữu cơ (dung dịch rượu loãng hoặc dung dịch đường) thành axit axetic. Đó là hiện tượng lên men dấm. Tên gọi của glixerin xuất phát từ chữ Hi Lạp *glykys* nghĩa là ngọt, v.v...

Sau này số lượng các hợp chất hữu cơ phân lập được từ nguồn thiên nhiên hoặc tổng hợp tăng lên gấp bội, và người ta phải tìm cách gọi tên các hợp chất hữu cơ theo những hệ thống nhất định. Năm 1892, lần đầu tiên hội nghị quốc tế các nhà hóa học ở Giơnevơ (Thụy Sĩ) đã xây dựng hệ thống cách gọi tên gọi là danh pháp Giơnevơ, bao gồm 60 quy tắc để gọi tên các hợp chất hữu cơ. Về sau các quy tắc này đã được cải tiến và bổ sung thêm. Năm 1931, hiệp hội quốc tế các nhà hóa học đã đề nghị danh pháp Liegiơ (Vương quốc Bỉ) và từ năm 1957 có danh pháp IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Hiệp hội quốc tế hóa học cơ bản và ứng dụng). Theo danh pháp IUPAC, tên gọi của các hợp chất được xây dựng xuất phát từ một số tương đối ít các tên gọi gốc và dựa trên những quy tắc chặt chẽ.

Danh pháp IUPAC đã giới thiệu tên gọi của hầu hết các hợp chất hữu cơ. Tuy vậy, ở đây chúng ta chỉ xét một số quy tắc chung nhất.

- Tên gọi của các nhóm thế được đặt ở tiếp đầu ngữ theo thứ tự chữ cái, vị trí nhóm thế được đặc trưng bằng chữ số. Thí dụ :

4-Amino-3-bromnapht-2-ol

5- Nitro-1,4-điphenylnaphtalen

- Tên gọi của các nhóm thế phức tạp được đưa vào dấu ngoặc. Thí dụ :

1-(2',4'-đinitrophenyl)-3-metylnaphtalen.

- Nếu một vài tiếp đầu ngữ có cùng vần thì lấy chữ ngắn hơn để trước. Thí dụ :

1-Metyl-2-metylaminonaphtalen

- Tên của các nhóm đồng phân được sắp xếp theo thứ tự chữ cái, thí dụ :

Butyl-, isobutyl-, *sec*-butyl-, *tert*-butyl-

- Nếu trong hợp chất có nhóm chức chính thì trong tên gọi nhóm này được đặc trưng bằng phần đuôi. Thí dụ :

Axit 2-brom-3-etylxiclohexancacboxylic

- Nếu trong hợp chất có một vài nhóm chức thì chọn nhóm chức có độ hơn cấp cao hơn làm đuôi, còn lại đưa vào tiếp đầu ngữ.

- Không được dùng chữ cái mà chỉ được dùng chữ số để chỉ vị trí của nhóm thế trong mạch cacbon ; nhưng có thể dùng chữ cái Hi Lạp trong tên gọi thường, thí dụ axit β-clopropionic hoặc để chỉ loại hợp chất α,β- hoặc γ-đixeton, γ hoặc δ-lacton.

1.2.3 Tách và tinh chế các hợp chất hữu cơ

Trong quá trình tổng hợp chỉ một số ít trường hợp ở điều kiện thuận lợi mới thu được sản phẩm với hiệu suất gần như lí thuyết. Trong thực tế do có phản ứng phụ hoặc do có sự thiết lập cân bằng mà hiệu suất của các hợp chất mong muốn thấp hơn đáng kể so với lí thuyết, thí dụ hiệu suất 10 – 20% so với lí thuyết không phải là hiếm. Do đó, để tách riêng chất cần điều chế ra khỏi hỗn hợp phản ứng và tiếp tục tinh chế phải dùng nhiều phương pháp công phu. Cũng phải dùng các phương pháp ấy để tách và tinh chế các hợp chất thiên nhiên.

Phương pháp quan trọng nhất là dựa trên sự phân loại chất theo kích thước hạt hoặc theo tỉ khối (lọc, kết tủa) hoặc theo khả năng phân bố giữa hai pha khác nhau (chưng cất, chiết, sắc kí). Đôi khi để tách hỗn hợp người ta cũng dùng phản ứng hóa học (trao đổi ion) hoặc dựa vào sự khác nhau về tốc độ chuyển động trong điện trường. Chúng ta sẽ xem xét một số phương pháp tách và tinh chế phổ biến nhất.

a) Gạn, li tâm, lọc

Phương pháp đơn giản nhất để tách chất rắn khỏi chất lỏng là chắt chất lỏng khỏi chất rắn ở đáy cốc, động tác này gọi là gạn.

Khi li tâm, sự lắng chất rắn xảy ra dưới tác dụng của lực li tâm sinh ra do sự quay nhanh. Còn một phương pháp tách chất rắn ra khỏi chất lỏng là lọc, trong quá trình này, chất rắn sẽ ở lại trên giấy lọc còn chất lỏng chảy qua phễu xuống bình hứng.

b) Kết tinh lại

Kết tinh lại là một trong các phương pháp phổ biến nhất để tinh chế chất rắn. Phương pháp này có thể thực hiện khi chất cần tinh chế trong dung môi đã chọn ở lạnh ít tan hơn lúc đun nóng, còn tạp chất trong chúng hoặc là ít tan ngay cả lúc đun nóng hoặc ngược lại tan tốt hơn chất cần tinh chế. Vấn đề đặt ra là phải chọn dung môi thích hợp và có thể dùng hỗn hợp dung môi với tỉ lệ khác nhau. Thí dụ thiaxiclooctan-5-on có thể kết tinh lại trong hỗn hợp đietyl ete và ete dầu hoả. Trong một số trường hợp khác, hoà tan chất cần tinh chế vào một dung môi, sau đó thêm dung môi hoà tan kém để kết tủa ra khỏi dung dịch. Thí dụ để tinh chế sản phẩm cộng hợp nitrosyl clorua vào olefin, người ta hoà tan chúng trong ete và dùng clorofom để kết tủa. Phương pháp này gọi là kết tinh lại.

c) Thăng hoa

Một số chất khi đun nóng không chảy lỏng mà chuyển sang trạng thái hơi. Khi làm lạnh thì hơi này chuyển thành pha rắn. Phương pháp này gọi là thăng hoa, dùng để tách và

tinh chế các hợp chất hữu cơ. Bởi vì nhiệt độ thăng hoa sẽ được hạ thấp khi giảm áp suất, cho nên những hợp chất không bền nên tiến hành thăng hoa trong chân không.

d) Chưng cất

Tách và tinh chế chất lỏng và chất rắn có nhiệt độ nóng chảy thấp có thể thực hiện bằng cách chưng cất trực tiếp. Các chất này phải bay hơi và không bị phân huỷ trong quá trình chưng cất. Các hợp chất không bền phải chưng cất ở áp suất thấp vì ở điều kiện này nhiệt độ sôi hạ xuống. Có thể tính được nhiệt độ sôi vì biết rằng nếu áp suất giảm một nửa thì nhiệt độ sôi giảm khoảng 15°C.

Mức độ phân tách đạt được khi chưng cất phụ thuộc vào sự chênh lệch nhiệt độ sôi của các cấu tử trong hỗn hợp. Khi chưng cất đơn thì sự phân tách có kết quả khi nhiệt độ cách nhau khoảng 80°C. Để tăng mức độ phân tách phải dùng cột chưng cất phân đoạn ; trong cột phần lớn hơi sẽ được ngưng tụ và chảy ngược xuống dưới gặp hơi của chất bốc lên (nguyên lí ngược dòng). Nhờ bề mặt bên trong cột chưng cất lớn mà xảy ra sự trao đổi chất và nhiệt thường xuyên, kết quả là sau một thời gian hơi ở phía trên cột chưng cất (đầu cột) sẽ giàu cấu tử dễ bay hơi, trong khi đó ở phần dưới (bình cầu) tích luỹ cấu tử có nhiệt độ sôi cao. Bằng cách này có thể tách riêng từng cấu tử (phân đoạn) có nhiệt độ sôi khác nhau (*chưng cất phân đoạn*).

Cũng có trường hợp hai hoặc nhiều chất tạo thành hỗn hợp đẳng phí (nhiệt độ sôi không đổi và không thể tách riêng được) nên không thể tách bằng cách chưng cất phân đoạn. Muốn tách được hỗn hợp này phải thêm một chất khác, chất này có thể tạo hỗn hợp đẳng phí với một trong các cấu tử cần tách và tiến hành chưng cất đẳng phí một trong các chất của hỗn hợp. Thí dụ tách nước khỏi ancol etylic, ancol tạo với nước một hỗn hợp đẳng phí chứa 95,6% ancol và 4,4% nước. Sự thêm benzen sẽ tạo hỗn hợp đẳng phí với nước, cho phép cất đuổi hoàn toàn nước khỏi ancol và còn lại ancol tinh khiết.

Còn một phương pháp chưng cất "nhẹ nhàng" với các chất có nhiệt độ sôi cao, đó là *chưng cất lôi cuốn bằng hơi nước*. Phương pháp dựa trên quy luật là áp suất hơi trên hỗn hợp các chất không trộn lẫn vào nhau (hoặc ít tan vào nhau) bằng tổng áp suất riêng phần của từng cấu tử. Kết quả là nhiệt độ sôi của hỗn hợp thấp hơn nhiệt độ sôi của cấu tử dễ bay hơi nhất. Khi cho hơi nước (hoặc hơi nước nấu quá) đi qua hỗn hợp, chất và nước được chưng cất ra vào bình hứng, sau đó dễ dàng tách khỏi nhau.

e) Chiết và sự phân bố

Trong quá trình chiết, chất A đang hoà tan hoặc huyền phù trong một pha lỏng, được chuyển vào một pha lỏng khác. Theo định luật phân bố Nec (Nernst), sau khi thiết lập cân bằng ta có :

$$\frac{[A1]}{[A2]} = n$$

trong đó : [A1] : nồng độ chất A ở pha 1 ; [A2] : nồng độ chất A ở pha 2 ; n : hệ số phân bố.

Thí dụ, khi lắc dung dịch nước của một axit hữu cơ nào đó với ete, phù hợp với hệ số phân bố, axit sẽ được phân bố giữa nước và ete. Để chiết axit hoàn toàn ra khỏi nước cần phải lặp lại động tác này nhiều lần bằng một lượng nhỏ ete mới. Có thể dùng máy chiết "ngược dòng" để chiết. Trong phương pháp này dung dịch chất và dung môi dùng chiết liên tục tiếp xúc ngược nhau, kết quả là pha nước dần dần nghèo cấu tử cần chiết còn pha kia liên tục được làm giàu chất.

f) Các phương pháp sắc kí

Mặc dù nguyên tắc của sắc kí được biết từ thế kỉ 19 (Runge, Senbain, Xvet) nhưng sự phát triển thật sự của phương pháp sắc kí chỉ mới bắt đầu sau năm 1940, khi phương pháp sắc kí giấy đã được hoàn thiện.

Để thực hiện quá trình sắc kí cần có ba hợp phần :

- Pha tĩnh (dung môi hoặc chất hấp phụ)

- Pha động (dung môi, dung môi rửa giải hoặc khí mang)

- Mẫu chất (hỗn hợp của các hợp chất cần tách)

Trong quá trình sắc kí xảy ra sự phân bố cạnh tranh các chất của hỗn hợp giữa pha động và pha tĩnh nhờ tính tan khác nhau của chất này trong dung môi hoặc khả năng hấp phụ khác nhau của chúng ; khi ấy cân bằng sẽ được thiết lập.

Có thể chia phương pháp sắc kí làm ba nhóm chính :

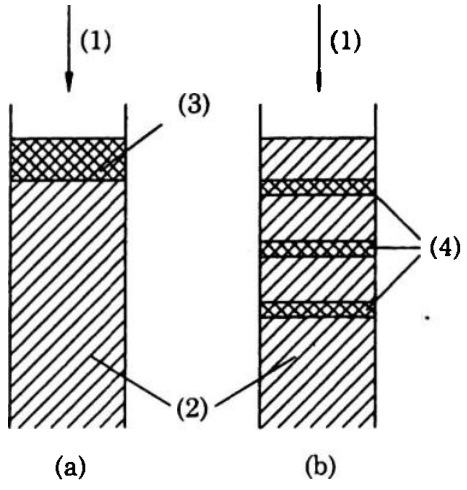
- Sắc kí phân bố (sự phân bố cạnh tranh của chất tan giữa hai dung môi)

- Sắc kí hấp phụ (sự phân bố cạnh tranh của chất tan giữa dung môi và chất hấp phụ)

- Sắc kí trao đổi (sự phân bố cạnh tranh của chất tan giữa các chất hấp phụ)

Mặt khác, dựa vào phương pháp sử dụng, người ta chia thành sắc kí cột, sắc kí giấy, sắc kí lớp mỏng, sắc kí khí, v.v... Chiết là thí dụ đơn giản nhất của sự phân bố các chất tan giữa các dung môi.

• **Sắc kí phân bố** (hình 1.1). Pha tĩnh là một loại chất mang nào đó được tẩm dung môi rồi cho vào cột (sắc kí cột). Sau đó cho chất cần tách vào cột và cho dòng dung môi thứ hai đi qua, dung môi này ít hoặc hoàn toàn không trộn lẫn với dung môi đầu. Nhờ tính tan khác nhau của chất trong hai dung môi (hai pha) phù hợp với hệ số phân bố, trong cột sẽ thiết lập cân bằng. Pha động liên tục chảy qua cột sẽ kéo theo chất trong hỗn hợp và chuyển nó vào pha tĩnh ở phía dưới. Lặp lại nhiều lần quá trình này sẽ tách hỗn hợp các chất



Hình 1.1 Nguyên tắc của sắc kí phân bố
a) trước khi tách ; b) sau khi tách ;
(1) pha động ; (2) pha tĩnh ; (3) hỗn hợp chất ;
(4) chất đã được tách

thành nhiều vùng khác nhau. Khi cột đủ dài thì hỗn hợp có thể hoàn toàn được tách thành từng cấu tử riêng biệt. Hiệu ứng tách đạt được trong sắc kí phân bố lớn hơn 1000 lần so với hiệu ứng tách trong quá trình chiết ngược. Thí dụ các ankan được tách tốt khi dùng anilin tẩm lên kizengua làm pha tĩnh, còn amino axit được tách tốt trên tinh bột thấm nước.

• **Sắc kí hấp phụ.** Cũng giống như sắc kí phân bố, người ta cũng dùng các cột để làm sắc kí hấp phụ. Pha tĩnh là các chất hấp phụ đặc biệt, thường là nhôm oxit và than hoạt tính. Sự chuyển dịch của các chất đem phân tách dọc theo cột là do quá trình hấp phụ và giải hấp chúng liên tục nhờ sự cạnh tranh giữa chất hấp phụ và dung môi giải hấp.

• **Sắc kí trao đổi.** Nguyên tắc này dựa trên sắc kí trao đổi ion, trong đó cột được nhồi bằng nhựa trao đổi ion. Nhựa trao đổi ion là chất polielectrolit, ion của nó có khả năng trao đổi ion ngược dấu một điện tích. Trong trường hợp nhựa trao đổi cation thì proton chứa trong nhựa sẽ được trao đổi với nhóm hiđroxi, cacboxyl hoặc nhóm sunfo ; trong nhựa trao đổi anion thì anion liên kết sẽ trao đổi với nhóm amino. Thí dụ, khi cho dung dịch điện li đi qua nhựa trao đổi cation chứa nhóm sunfo, proton của nhựa sẽ trao đổi với các cation khác. Các cation này được giữ lại trong cột nhưng có thể rửa bằng axit mạnh hơn hoặc rửa nhiều lần bằng axit có lực khác nhau. Như vậy, các cation này được tách dưới dạng muối. Sắc kí trao đổi ion cho phép tách hỗn hợp amino axit.

• **Sắc kí giấy** là một dạng đặc biệt của sắc kí phân bố, trong đó pha tĩnh là bề mặt của giấy. Sự tách xảy ra giữa lớp mỏng của nước nằm trên một loại giấy đặc biệt và pha động. Để tăng mức độ tách, thường tiến hành sắc kí trong hai hướng khác nhau và dùng hai hệ dung môi khác nhau (sắc kí hai chiều). Tỉ lệ giữa khoảng cách từ điểm xuất phát đến trung tâm vệt và khoảng cách từ điểm xuất phát đến tuyến dung môi được gọi là trị số R_f. Trị số R_f cho phép xác định định tính các thành phần của hỗn hợp. Bằng cách so độ đậm và tiết diện của các vệt hoặc chiết lấy chất rồi dùng các phương pháp phân tích (thí dụ bằng cách so màu) để xác định, ta có thể định lượng được từng chất tách ra.

• **Sắc kí lớp mỏng.** Về kỹ thuật thực hiện tương tự sắc kí giấy, nhưng thay cho giấy người ta mang một lớp mỏng bột nhôm oxit hoặc silicagel lên bản kính để làm pha tĩnh. Để gắn được lớp chất hấp phụ lên bản mỏng phải thêm bột bó (thạch cao). Phương pháp này cho phép tách các chất bị tương tác với giấy và dùng các tác nhân xâm thực để hiện vết chất trên sắc kí đồ.

• **Sắc kí khí.** Trong phương pháp này, mẫu chất lỏng được cho bay hơi và sự phân bố chất xảy ra giữa pha khí và pha lỏng hoặc rắn. Người ta cũng gọi phương pháp này là sắc kí phân bố khí, sắc kí khí lỏng, sắc kí hấp phụ khí hoặc đơn giản là sắc kí khí. Khí mang (pha động) thường là nitơ, hiđro hoặc các khí trơ khác. Pha tĩnh là một số chất hấp phụ (than hoạt tính, silicagel, rây phân tử, gạch giã nhỏ, v.v...) hoặc vật liệu xốp được tẩm pha lỏng. Các chất hấp phụ được cho vào cột kim loại hoặc thuỷ tinh. Trong phương pháp sắc kí mao quản, pha lỏng được đưa vào bề mặt bên trong của ống mao quản dài dưới dạng màng lỏng. Phương pháp sắc kí mao quản cho phép nâng cao hiệu quả tách. Sắc kí khí là một trong các phương pháp tách hiệu quả nhất (sắc kí khí điều chế) để tách hỗn hợp nhiều cấu tử cũng

như dùng để phân tích định tính và định lượng hỗn hợp nhiều cấu tử. Phương pháp này cho phép phân tích các hợp chất có nhiệt độ sôi đến 500°C (nếu ở điều kiện này chất không bị phân huỷ). Để nhận biết chất đi ra khỏi cột ta dùng đêtectơ ion hóa ngọn lửa hoặc đêtectơ dẫn nhiệt. Đặc trưng sắc kí trong phương pháp này là thời gian lưu của chất ở pha tĩnh cũng như thể tích lưu trong đó so với thể tích của pha tĩnh.

1.2.4 Đặc trưng của chất tinh khiết

Chất tinh khiết được đặc trưng bằng các hằng số vật lí của chúng như nhiệt độ nóng chảy hoặc phân huỷ, nhiệt độ sôi, tỉ khối, chỉ số khúc xạ và độ khúc xạ phân tử, độ quay cực riêng, đại lượng R_f và phổ hồng ngoại. Các đại lượng này không được thay đổi khi tinh chế lại, vì vậy người ta gọi nó là hằng số của chất. Sự so sánh với các hằng số của chất đã biết cho phép nhận biết hợp chất hữu cơ.

a) Nhiệt độ nóng chảy (t_{nc})

Nhiệt độ nóng chảy là hằng số quan trọng nhất đặc trưng cho chất rắn. Chất rắn tinh khiết luôn luôn có nhiệt độ nóng chảy xác định. Chỉ cần lẫn một lượng nhỏ tạp chất lạ thì nhiệt độ nóng chảy đã giảm xuống rõ rệt. Hai hợp chất có nhiệt độ nóng chảy như nhau, chúng sẽ là đồng nhất nếu hỗn hợp của chúng nóng chảy ở cùng nhiệt độ ấy. Nếu hai hợp chất không đồng nhất thì hỗn hợp của chúng sẽ nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của cấu tử nguyên chất : trong trường hợp này người ta nói về sự hạ thấp nhiệt độ nóng chảy. Nhiều hợp chất hữu cơ khi nóng chảy sẽ bị phân huỷ, trong trường hợp này ta gọi là *nhiệt độ phân huỷ*. Nhiệt độ này phụ thuộc đáng kể vào tốc độ đun, khi đun chậm thì nhiệt độ sẽ thấp hơn khi đun nhanh.

b) Nhiệt độ sôi (t_s)

Để đặc trưng cho chất lỏng ta dùng nhiệt độ sôi. Chất tinh khiết sôi ở nhiệt độ xác định nghiêm ngặt, tuy nhiên ngược lại với nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi phụ thuộc nhiều vào áp suất. Vì vậy khi nói đến nhiệt độ sôi của chất luôn luôn ghi kèm theo áp suất khi tiến hành đo nhiệt độ sôi. Nếu tiến hành chưng cất ở áp suất khí quyển thì có thể bỏ qua áp suất. Xác định nhiệt độ sôi trong quá trình cất đơn, nếu đòi hỏi độ chính xác cao thì phải dùng sôi kế.

c) Tỉ khối

Một đại lượng khác đặc trưng cho chất lỏng là tỉ khối ρ, đó là khối lượng của một đơn vị thể tích chất khảo sát. Để xác định tỉ khối người ta đo khối lượng của một thể tích xác định nghiêm ngặt của chất. Cụ thể, người ta cho chất lỏng vào dụng cụ đặc biệt có thể tích đã biết (picnomet) và đo hiệu số khối lượng của picnomet đầy chất và picnomet rỗng. Bởi vì tỉ khối cũng thay đổi theo nhiệt độ, nên trước khi cân picnomet phải cho vào bình điều nhiệt (thường ở 20°C) và cũng cần ghi nhiệt độ khi tiến hành đo tỉ khối, thí dụ ρ^{20}.

d) Chỉ số khúc xạ

Hằng số thứ ba đặc trưng cho chất lỏng là chỉ số khúc xạ n. Đo chỉ số khúc xạ bằng khúc xạ kế. Chỉ số khúc xạ phụ thuộc vào nhiệt độ (thường đo ở 20°C) và độ dài sóng ánh

sáng (thường sử dụng vạch D của phổ natri, 589.3 nm) nên các thông số này phải ghi cùng chỉ số khúc xạ, thí dụ axeton có n_D^{20} 1,3591.

e) Độ khúc xạ phân tử

Sự kết hợp chỉ số khúc xạ với một hằng số phụ thuộc nhiệt độ thí dụ tỉ khối cho phép loại trừ ảnh hưởng của nhiệt độ. Đại lượng đặc trưng như thế đối với mỗi chất là độ khúc xạ phân tử M_R được biểu diễn bằng phương trình :

$$M_R = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \cdot \frac{M}{d}$$

trong đó : M : khối lượng phân tử tính bằng $g.mol^{-1}$

n : chỉ số khúc xạ ; d : tỉ khối tính bằng $g.cm^{-3}$

Như vậy, độ khúc xạ phân tử có thứ nguyên cm^3mol^{-1}. Độ khúc xạ phân tử của một chất nào đó được tính bằng cách cộng các độ khúc xạ nguyên tử cấu tạo nên chất ấy và các đại lượng đặc trưng cho kiểu liên kết (gia số).

Để đặc trưng cho các hợp chất quang hoạt ta dùng độ quay cực riêng (x. mục 6.2.1).

Một đặc trưng khác đối với các chất tinh khiết là dùng thời gian lưu trong sắc kí và dùng phổ hồng ngoại.

1.3 Cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ

1.3.1 Xác định thành phần nguyên tố của hợp chất hữu cơ và công thức kinh nghiệm

Nếu hợp chất hữu cơ chưa biết rõ thì phải xác định thành phần nguyên tố của nó bằng phương pháp phân tích định tính và định lượng. Khi đó người ta phải xác định cho được từ nguyên tố nào cấu tạo nên chất đem phân tích (phân tích định tính các nguyên tố) và với tỉ lệ nào chúng cấu tạo nên phân tử (phân tích định lượng các nguyên tố).

a) Phân tích định tính nguyên tố

a_1) Xác định cacbon và hiđro

Đốt cháy chất hữu cơ với CuO (chất oxi hoá) trong ống nung đỏ để chuyển cacbon thành CO_2 và hiđro thành H_2O rồi nhận ra CO_2 bằng nước vôi trong (khi đó sinh ra kết tủa trắng $CaCO_3$) và nhận ra H_2O bằng $CuSO_4$ khan (bột $CuSO_4$ màu trắng chuyển thành $CuSO_4.5H_2O$ màu xanh) :

$$\underset{\text{(Hợp chất hữu cơ)}}{[C]} + 2CuO \longrightarrow CO_2\uparrow + 2Cu$$

$$[2H] + CuO \longrightarrow H_2O + Cu$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$5H_2O + CuSO_4 \longrightarrow \underset{\text{màu xanh}}{CuSO_4.5H_2O}$$

a_2) Xác định nitơ

Đun nóng chất hữu cơ với natri kim loại sẽ sinh ra NaCN, rồi nhận ra ion CN^- bằng cách thêm Fe^{2+} và Fe^{3+}, rồi axit hóa nhẹ, ion CN^- sẽ cho kết tủa màu xanh đặc trưng (xanh Phổ (Prussian blue) hay xanh lam ánh lục) của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:

$$\underset{\text{(Hợp chất hữu cơ)}}{[C, N]} + Na \longrightarrow NaCN$$

$$6CN^- + Fe^{2+} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow \underset{\text{xanh Phổ}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow}$$

a_3) Xác định oxi

Việc xác định sự có mặt của oxi trong hợp chất hữu cơ bằng phương pháp trực tiếp, thường khó khăn. Do đó người ta thường xác định sự có mặt của oxi trong hợp chất hữu cơ bằng phương pháp phân tích định lượng. Hiệu số giữa khối lượng hợp chất hữu cơ với tổng khối lượng các nguyên tố khác đã xác định là khối lượng của oxi. Kết quả tìm được vừa là định tính vừa là định lượng.

a_4) Xác định halogen

- *Phản ứng Baisơtain (Beilstein)* : Đốt que đồng trên ngọn lửa đèn khí cho đến khi không có màu. Nhúng que đồng đang nóng vào chất khảo sát, rồi lại đốt, nếu thấy xuất hiện ngọn lửa màu xanh lá mạ thì chứng tỏ chất khảo sát có chứa halogen :

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO$$

$$[C, H, X] + CuO \longrightarrow CuX_2 + CO_2 + H_2O$$

Ở nhiệt độ cao CuX_2 bay hơi và nhuộm ngọn lửa thành xanh lá mạ.

- *Tạo kết tủa bạc halogenua* : Cho một ít chất khảo sát vào ống nghiệm có chứa 1 ml dung dịch $AgNO_3$ trong etanol và đun nóng nhẹ vài phút. Nếu có kết tủa (AgHal) tan được trong amoniac hoặc không tan trong dung dịch HNO_3 loãng thì chất khảo sát có chứa halogen.

$$\underset{\text{(Hợp chất hữu cơ)}}{[Hal]} + \underset{\text{(Hợp chất hữu cơ hoặc etanol)}}{[H]} \longrightarrow HHal$$

$$HHal + AgNO_3 \longrightarrow AgHal\downarrow + HNO_3$$

$$AgHal + 3NH_3 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{tan}}{[Ag(NH_3)_2]OH} + NH_4Hal$$

a_5) Xác định lưu huỳnh

Đun nóng hợp chất hữu cơ với natri kim loại sẽ sinh ra Na_2S, dùng Pb^{2+} để nhận biết Na_2S :

$$[S] + 2Na \longrightarrow Na_2S$$

(Hợp chất hữu cơ)

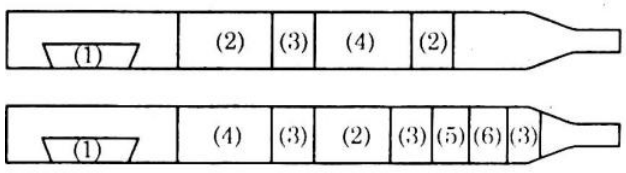
$$S^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow PbS\downarrow$$

kết tủa đen

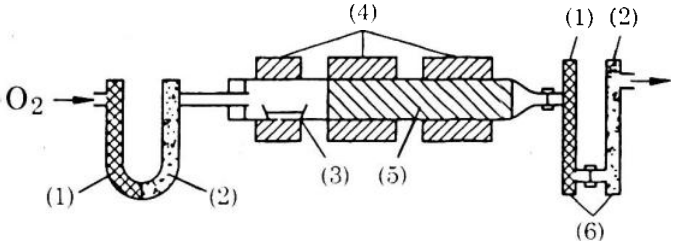
Việc xác định một loạt các nguyên tố (lưu huỳnh, clo, brom) cũng có thể dùng khối phổ. Vấn đề là nhờ các nguyên tố này bao gồm hỗn hợp các đồng vị bền với tỉ lệ xác định, các pic của ion phân tử của hợp chất khi có mặt trong chúng một nguyên tố nào đó sẽ có một dạng đặc trưng xác định (x. thêm chương 7). Khi đó, nếu trong thành phần của hợp chất có số lẻ các nguyên tử nitơ thì số khối của ion phân tử trong khối phổ cũng có số lẻ (quy tắc nitơ).

b) Phân tích định lượng

Cacbon và hiđro. Xuất phát từ lượng chất đòi hỏi để phân tích nguyên tố mà người ta chia thành phương pháp dùng lượng lớn (0,2 – 0,3g), phương pháp bán vi lượng (0,02 – 0,03 g), phương pháp vi lượng (0,002 – 0,005 g), phương pháp siêu vi lượng (10^{-6} g) và phương pháp phân tích nano (10^{-9} – 10^{-12} g). Nguyên tắc của sự xác định định lượng cacbon và hiđro đã được Libic đề xuất (1831). Oxi hóa lượng cân chính xác của chất cần phân tích khi đốt trong dòng không khí hoặc oxi với sự tham gia của Cu(II) oxit, sau đó bằng cách cân (dựa vào hiệu số khối lượng) mà xác định lượng CO_2 được hấp thụ bằng vôi xút và lượng nước hấp thụ bằng canxi clorua. Sự có mặt các nguyên tố khác trong thành phần của hợp chất cần phân tích dẫn tới tạo thành một số sản phẩm khí bổ sung trong quá trình đốt cháy sẽ gây sai số cho kết quả phân tích. Trong trường hợp này cần phải đưa vào ống đốt các chất đặc biệt khác nhau để hấp thụ các hợp chất khí tạo thành cản trở quá trình phân tích. Ở hình 1.2 trình bày 2 phương pháp thường dùng để nạp ống và đốt mẫu phân tích các hợp chất có thành phần nguyên tố bất kì. Ở hình 1.3 là sơ đồ bộ máy phân tích định lượng các hợp chất hữu cơ.



Hình 1.2 Cách nạp ống thường dùng trong định lượng nguyên tố
(1) mẫu chất ; (2) chì cromat/đồng oxit ; (3) bạc ; (4) PbO_2/ amiăng ; (5) đồng ; (6) đồng oxit



Hình 1.3 Sơ đồ bộ máy phân tích định lượng nguyên tố
(1) $CaCl_2$; (2) vôi xút ; (3) mẫu chất ; (4) lò nung ; (5) chất độn thông dụng ; (6) ống hấp thụ

Dưới đây là thí dụ về cách tính khi phân tích nguyên tố trong etanol. Sau khi đốt cháy 0,0382g chất thì ống chứa NaOH tăng lên 0,0729 g. Còn ống $CaCl_2$ là 0,0448 g. Sự tăng khối lượng tương ứng lượng CO_2 và H_2O tạo thành khi đốt cháy. Phần cacbon x được tìm từ tỉ lệ :

$CO_2 : C = 43,9988 : 12,0000 = 0,0729 : x$

$x = 0,0199$ g.

So với lượng chất đem đốt thì C chiếm 52,05%.

Tương tự như vậy, xuất phát từ lượng nước ta hãy tìm hàm lượng hiđro (y) có trong mẫu thử, y = 0,0050 g chiếm 13,09%. Tổng của hai đại lượng này là 65,14%, còn lại 34,86% thuộc về oxi. Thông thường hàm lượng oxi được xác định gián tiếp như thế. Ta cũng có thể xác định trực tiếp oxi bằng cách chuyển toàn lượng oxi trong mẫu chất thành cacbon oxit, rồi oxi hóa tiếp đến CO_2 nhờ điiot pentaoxit :

$$5CO + I_2O_5 \longrightarrow 5CO_2 + I_2$$

Lượng oxi được tính từ lượng I_2O_5 bị giảm đi hoặc lượng CO_2 cũng như I_2 tạo thành trong phản ứng.

Dựa vào hàm lượng của cacbon, hiđro và oxi tìm được mà tính tỉ lệ nguyên tử của ba nguyên tố ấy. Khi lấy giá trị phần trăm chia cho khối lượng nguyên tử ta có

$$C = \frac{52,05}{12,00} = 4,34\% \quad H = \frac{13,09}{1,01} = 13,05\% \quad O = \frac{34,86}{16,00} = 2,18\%$$

Đem chia tất cả cho con số nhỏ nhất (2,18) ta có :

$C : H : O = 2 : 6 : 1$

Như vậy công thức kinh nghiệm của etanol có thể là C_2H_6O, $C_4H_{12}O_2$, $C_6H_{18}O_3$ v.v... Vì vậy người ta nói tỉ lệ nguyên tử trong etanol ứng với công thức $(C_2H_6O)_n$ với n có thể bằng 1, 2, 3, v.v...

Trong phân tích nguyên tố tồn tại khuynh hướng làm giảm lao động chân tay và tăng độ chính xác của sự xác định. Sự phát triển của kỹ thuật máy móc, trong thời gian sau này đã hoàn thiện bộ máy phân tích tự động các nguyên tố, trong đó CO_2, H_2O và N_2 tạo thành khi đốt cháy mẫu nhờ dòng khí nitơ đưa thẳng vào máy sắc kí khí có thể xác định định lượng luôn. Mặt khác, việc sử dụng máy khối phổ phân giải cao cho phép xác định công thức nguyên của chất mà không cần phân tích nguyên tố.

1.3.2 Xác định phân tử khối

Trong thí dụ phân tích etanol chúng ta biết rằng các dữ kiện của phân tích định lượng chỉ cho khả năng xác định công thức đơn giản nhất, công thức này cho biết tỉ lệ các nguyên tử trong phân tử. Để xác định công thức phân tử cần phải biết phân tử khối. Có thể xác định phân tử khối dựa trên các dữ kiện về sự hạ nhiệt độ đông đặc (nghiệm lạnh), sự tăng nhiệt độ sôi (nghiệm sôi) hoặc tính sự thay đổi áp suất thẩm thấu (thẩm thấu). Cuối cùng phân tử khối dễ dàng được xác định bằng máy khối phổ. Xác định phân tử khối của các hợp chất cao phân tử bằng cách đo tốc độ khuếch tán hoặc tốc độ lắng trong máy li tâm hoặc bằng cách đo độ nhớt.

Các phương pháp nghiệm lạnh hoặc nghiệm sôi để xác định phân tử khối dựa trên áp suất hơi dung dịch của chất luôn bé hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất (định luật Raoult). Nhờ đó mà nhiệt độ đông đặc của dung dịch luôn thấp hơn, còn nhiệt độ sôi của nó luôn cao hơn các hằng số tương ứng của dung môi tinh khiết. Khi biết giá trị hạ nhiệt độ đông đặc hoặc tăng nhiệt độ sôi của dung dịch của một chất nào đó, ta có thể tính phân tử khối của nó theo phương trình

$$M = \frac{\Delta t_{mol}.a.1000}{\Delta t.b}$$

trong đó : M - phân tử khối (g/mol) ; a - khối lượng chất tan (g) ; b - khối lượng dung môi (g) ; Δt - sự hạ nhiệt độ đông đặc hoặc tăng nhiệt độ sôi (^oC) ; Δt_{mol} - sự hạ nhiệt độ nóng chảy hoặc tăng nhiệt độ sôi ($^oC.kg.mol^{-1}$).

Việc đo sự hạ nhiệt độ đông đặc được tiến hành trong dụng cụ do Becman đề nghị (phương pháp Beckman). Dung môi có thể là chất rắn, thí dụ campho, hoặc naphtalen. Trong trường hợp này dựa trên sự hạ nhiệt độ nóng chảy của chúng. Theo công thức ở trên có thể tính phân tử khối (phương pháp Rast).

1.3.3 Xác định cấu trúc bằng con đường hóa học

Xác định cấu trúc phân tử của một hợp chất hữu cơ bao gồm việc xác định loại, số lượng và vị trí của các nguyên tử trong phân tử hợp chất. Muốn đạt mục đích đó, ta phải khảo sát phân tử về các mặt cấu tạo, cấu hình và cấu dạng. Đây là một việc làm thường đòi hỏi nhiều công phu, nhất là khi chỉ đơn thuần dùng những phương pháp hóa học. Việc xác định hoàn chỉnh cấu trúc của một hợp chất hữu cơ phức tạp, thí dụ của một số steroit hoặc một số ancaloit, có khi cần đến công sức của nhiều nhà nghiên cứu trong nhiều năm.

Ta có thể dẫn ra trường hợp điển hình của các ancaloit bruxin và strichnin phân lập từ hạt mã tiền (*Strychnos nux vomica*). Hệ thống vòng của hai chất này gồm bảy vòng dính kết với nhau và thuộc vào số các hệ thống vòng phức tạp nhất trong hóa học hữu cơ. Khoảng thời gian kể từ khi các hợp chất này được phân lập lần đầu tiên (1816) đến khi cấu trúc được xác định (1946) và kiểm tra bằng tổng hợp toàn phần (1954) kéo dài đến gần 150 năm. Tuy nhiên, khoảng mấy chục năm gần đây các phương pháp vật lí hiện đại được sử dụng ngày càng nhiều trong việc xác định cấu trúc, và do đó đã rút ngắn được thời gian khảo sát rất nhiều (x. chương 7).

Trong việc xác định cấu trúc bằng con đường hóa học, sau khi đã xác định được công thức phân tử, ta thường dùng các phản ứng đặc trưng để xác định định tính cũng như định lượng các nhóm chức có mặt trong phân tử (thí dụ các nhóm cacbonyl, cacboxyl, hiđroxyl, axetyl, metoxi, v.v ...). Qua đó ta dần dần hình dung được những bộ phận quan trọng cấu tạo nên phân tử. Tiếp đó, thông thường ta phải phá vỡ phân tử thành các mảnh nhỏ hơn, tức là thành các phân tử nhỏ có cấu trúc đã được xác định rõ ràng, rồi bằng cách ghép và dựng lại ta có thể hình dung ra được cấu trúc của hợp chất khảo sát. Cấu trúc này lại được kiểm tra lại bằng tổng hợp toàn phần, tức là dựa trên cấu trúc đã đề nghị mà phác

ra những con đường xây dựng nên hợp chất đi từ những phân tử nhỏ hơn đã biết rõ cấu trúc và bằng những phản ứng đã biết, rồi tiến hành thực nghiệm. Nếu việc tổng hợp này dẫn đến được hợp chất khảo sát thì cấu trúc đã được xác định đúng đắn.

1.4 Cấu trúc*) phân tử hợp chất hữu cơ

Trong hóa học hữu cơ thường gặp nhiều hợp chất khác nhau về tính chất, song lại có cùng một công thức phân tử. Hiện tượng một công thức phân tử ứng với hai hoặc nhiều hợp chất khác nhau được gọi là hiện tượng đồng phân. Hiện tượng đồng phân được phát hiện lần đầu tiên ở cặp đồng phân cấu tạo bạc funminat, AgCNO và bạc isoxianat, AgNCO.

Sở dĩ có hiện tượng đồng phân là do các chất đồng phân có cấu trúc khác nhau. Dựa vào các đặc điểm về cấu trúc ta phân biệt hai loại đồng phân là đồng phân cấu tạo và đồng phân không gian.

1.4.1 Đồng phân cấu tạo

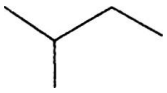
Các đồng phân cấu tạo phân biệt nhau về thứ tự sắp xếp của các nguyên tử trong phân tử hoặc về loại liên kết giữa các nguyên tử ấy, tức là khác nhau về cấu tạo hóa học. Đồng phân cấu tạo được chia thành các loại sau :

a) Đồng phân mạch cacbon : các đồng phân có mạch cacbon sắp xếp khác nhau.

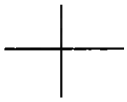
Thí dụ :

C_5H_{12} :

n-Pentan



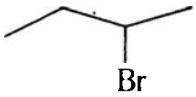
Isopentan



Neopentan

b) Đồng phân vị trí : phân biệt nhau về vị trí của nhóm chức :

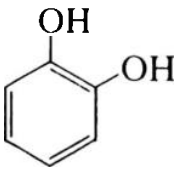
1-Brombutan



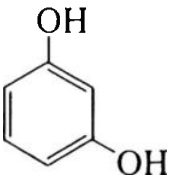
2-Brombutan

But-1-en

But-2-en



1,2-Đihidroxibenzen



1,3-Đihidroxibenzen

1,4-Đihidroxibenzen

*) *Thuật ngữ "cấu trúc" thường được dùng với ý nghĩa rộng hơn, bao gồm cả cấu tạo và cấu hình.*

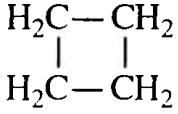
ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRUNG TÂM THÔNG TIN THƯ VIỆN
000204

c) Đồng phân nhóm chức : cùng một công thức C_2H_6O nhưng có hai chất khác nhau là ancol và ete ; nghĩa là có hai nhóm chức khác nhau.

CH_3CH_2OH $\qquad$ CH_3OCH_3

ancol $\qquad$ ete

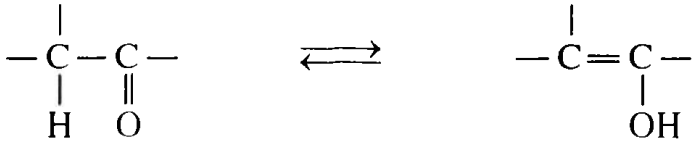
d) Đồng phân liên kết : trong phân tử C_4H_8, các nguyên tử liên kết với nhau theo các cách khác nhau, thí dụ but-1-en và xiclobutan :

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ $\qquad$ 

Với C_4H_6 ta có :

$CH_2=CH-CH=CH_2$ $\qquad$ $CH\equiv C-CH_2-CH_3$

e) Đồng phân hỗ biến : là một loại đồng phân cấu tạo đặc biệt vì hai đồng phân hỗ biến tồn tại trong một cân bằng. Đồng phân này biến đổi thành đồng phân kia chỉ do sự thay đổi vị trí một nguyên tử hiđro, dẫn tới sự thay đổi vị trí một nối đôi. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng hỗ biến hoặc cân bằng hỗ biến (tautome). Điển hình và phổ biến là hỗ biến xeto-enol.

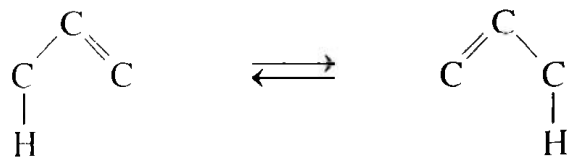


Thí dụ etyl axetoaxetat tồn tại ở một cân bằng như sau :

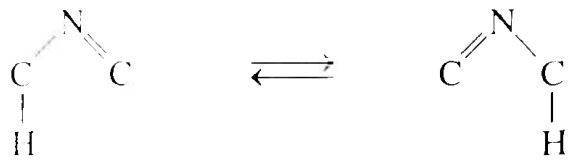
dạng xeto $\qquad$ dạng enol

Đối với etyl axetoaxetat tinh khiết, hàm lượng dạng xeto là 92,5%, dạng enol là 7,5%.

Ngoài hệ xeto-enol, người ta còn biết một số hệ hỗ biến khác nữa :

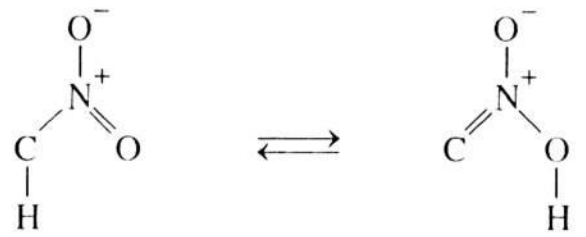
Nhóm ba cacbon 

Thí dụ : $PhCH_2CH=CH_2 \rightleftharpoons PhCH=CHCH_3$

Azometin 

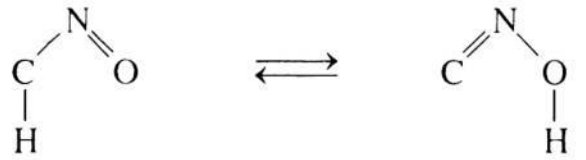
Thí dụ : $Ar-CH_2-N=CH-Ar' \rightleftharpoons Ar-CH=N-CH_2-Ar'$

Nitro - axi



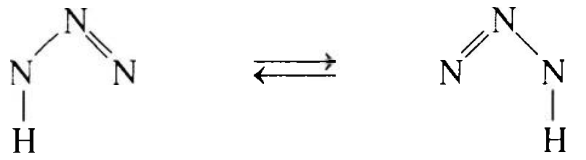
Thí dụ : $CH_3-NO_2 \rightleftharpoons H_2C=N(O^-)(OH)$

Nitroso - oxim



Thí dụ : $CH_3-NO \rightleftharpoons H_2C=N-OH$

Điazoamino



Thí dụ : $ArNH-N=NAr' \rightleftharpoons ArN=N-NHAr'$

1.4.2 Đồng phân không gian

Các đồng phân không gian (đồng phân lập thể) có cùng một cấu tạo nhưng khác nhau về sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong phân tử.

Hai loại đồng phân không gian chủ yếu là đồng phân hình học (x. chương 3) và đồng phân quang học (x. chương 6).

Ngoài ra, có thể xếp các đồng phân cấu dạng vào loại đồng phân không gian thứ ba.

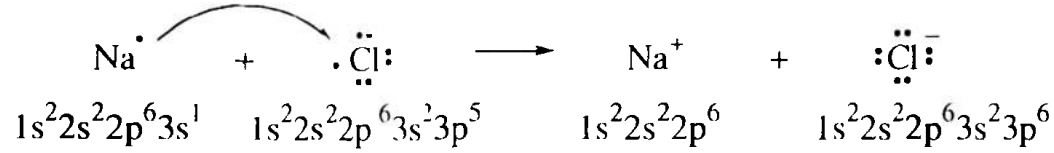
1.5 Liên kết trong hóa học hữu cơ

1.5.1 Liên kết ion và liên kết cộng hóa trị. Công thức Liuyt

a) Liên kết ion

Nhằm mục đích giải thích khả năng dẫn điện của các chất, thí dụ natri clorua, năm 1916 nhà vật lí người Đức Koxen (Walter Kossel, 1888 - 1967) đã đưa ra giả thuyết về liên kết ion : Phân tử của hợp chất hóa học được tạo thành nhờ sự chuyển electron hóa trị từ nguyên tử này sang nguyên tử kia, nguyên tử mất electron biến thành ion dương (gọi là cation) và nguyên tử thu electron biến thành ion âm (gọi là anion). Tương tác giữa các ion trong phân tử là tương tác tĩnh điện.

Sự chuyển một electron từ nguyên tử natri đến nguyên tử clo tạo nên cation natri và anion clorua ; cả hai đều có cấu hình electron của khí hiếm.

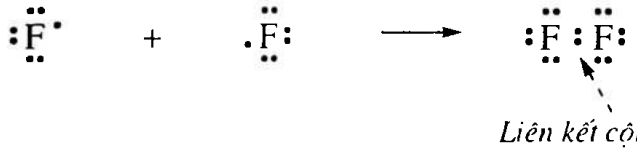


Natri clorua là một thí dụ về hợp chất ion.

Các hợp chất ion được tạo thành khi một nguyên tố ở bên trái bảng tuần hoàn (nguyên tố điện dương) phản ứng với một nguyên tố ở bên phải của bảng tuần hoàn.

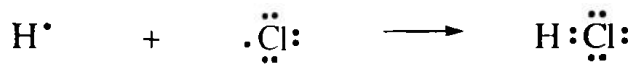
b) Liên kết cộng hóa trị

Giả thuyết của Koxen không giải thích được sự tạo thành một số rất lớn phân tử tạo nên bởi nguyên tử của cùng một nguyên tố như H_2, O_2, Cl_2 hoặc của những nguyên tố gần giống nhau như SO_2, CO_2, SiC. Xuất phát từ quan niệm cho rằng các nguyên tử có xu hướng đạt đến cấu hình electron bền của khí hiếm, Liuyt (G. Lewis*), 1916), nhà hóa học Hoa Kỳ đã đề ra giả thuyết về liên kết cộng hóa trị, được tạo nên bằng cách nguyên tử đưa ra những electron hóa trị của mình để tạo thành một, hai hay ba cặp electron chung giữa hai nguyên tử. Như vậy, **liên kết cộng hóa trị được hình thành do có sự dùng chung một hoặc nhiều cặp electron hóa trị.** Hai nguyên tử flo có thể làm đầy lớp vỏ bằng cách dùng chung những electron hóa trị không ghép đôi.

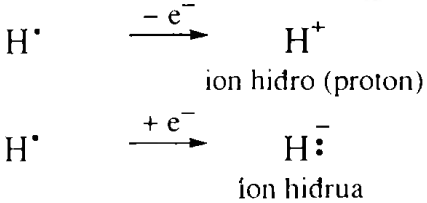


Hai nguyên tử hiđro có thể phản ứng tạo liên kết cộng hóa trị. Bằng cách dùng chung cặp electron, mỗi hiđro có lớp vỏ lấp đầy (hai electron).

Hiđro và clo có thể tạo liên kết cộng hóa trị bằng các electron dùng chung. Nhưng ở đây hiđro làm đầy lớp vỏ thứ nhất và clo làm đầy lớp vỏ thứ ba.



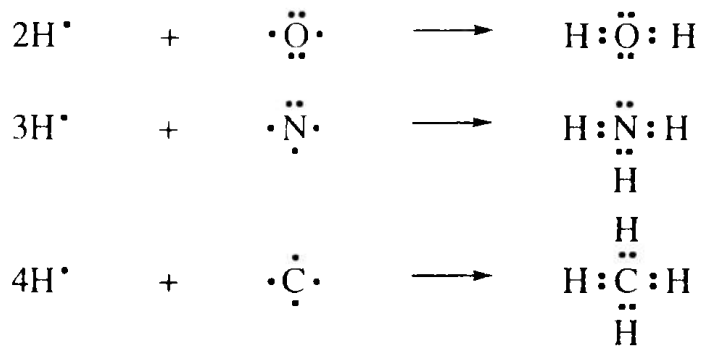
Thay vì tạo thành liên kết cộng hóa trị, hiđro có thể mất một electron và do đó có lớp vỏ hoàn toàn trống hoặc nó có thể lấp đầy lớp vỏ thứ nhất bằng cách lấy thêm một electron.



Oxi cần tạo hai liên kết cộng hóa trị để làm đầy lớp vỏ thứ hai. Nitơ cần tạo ba liên kết cộng hóa trị, và cacbon cần tạo bốn liên kết cộng hóa trị. Đáng chú ý là tất cả các nguyên tử trong nước, amoniac và metan đều có những lớp vỏ electron lấp đầy.

---

*) *Liuyt (Gilbert Newton Lewis ; 1875 - 1946), nhà hóa học Hoa Kỳ, người đầu tiên điều chế "nước nặng" D_2O. Bởi vì nước nặng có thể dùng làm chất điều tiết nơtron, nó trở thành quan trọng cho việc phát triển vũ khí hạt nhân.*



b_1) Liên kết cộng hóa trị phân cực

Mặc dù tất cả các liên kết cộng hóa trị đều có sự dùng chung electron, nhưng chúng cũng khác nhau rõ rệt về mức độ dùng chung này. Liên kết cộng hóa trị được chia làm hai loại : phân cực và không phân cực, phụ thuộc vào sự khác nhau về độ âm điện giữa hai nguyên tử liên kết. Bảng 1.2 dẫn ra sự đánh giá tương đối mức độ ion của liên kết giữa hai nguyên tử.

Bảng 1.2 Sự phân loại các liên kết hóa học

Sự khác nhau về độ âm điện giữa các nguyên tử liên kết	Kiểu liên kết
Nhỏ hơn 0,5	Cộng hóa trị không phân cực
Từ 0,5 – 1,9	Cộng hóa trị phân cực
Lớn hơn 1,9	Ion

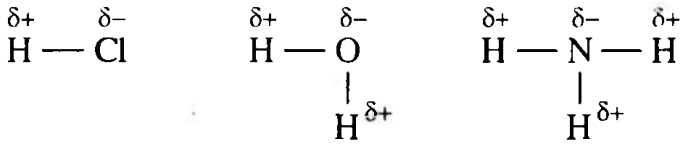
b_2) Liên kết cộng hóa trị không phân cực

Liên kết cộng hóa trị không phân cực là liên kết mà sự khác nhau về độ âm điện giữa các nguyên tử liên kết nhỏ hơn 0,5. Liên kết cộng hóa trị giữa cacbon và hiđro chẳng hạn, được xếp vào loại cộng hóa trị không phân cực, bởi vì sự khác nhau về độ âm điện giữa hai nguyên tử này là 2,5 – 2,1 = 0,4 đơn vị theo thang Paulinh.

Liên kết cộng hóa trị phân cực là liên kết mà sự khác nhau về độ âm điện giữa các nguyên tử liên kết ở giữa 0,5 và 1,9. Một thí dụ về liên kết cộng hóa trị phân cực là H – Cl, sự khác nhau về độ âm điện giữa clo và hiđro là 3,0 – 2,1 = 0,9 đơn vị. Dưới đây dẫn ra sự phân loại một số liên kết, dựa vào sự khác nhau về độ âm điện.

Liên kết	Sự khác nhau về độ âm điện	Kiểu liên kết
O – H	3,5 – 2,1 = 1,4	Cộng hóa trị phân cực
N – H	3,0 – 2,1 = 0,9	Cộng hóa trị phân cực
Na – F	4,0 – 0,9 = 3,1	Ion
C – Mg	2,5 – 1,2 =1,3	Cộng hóa trị phân cực

Hệ quả của sự tạo thành liên kết cộng hóa trị phân cực là nguyên tử có độ âm điện lớn hơn mang một phần điện tích âm và được kí hiệu là δ–, còn nguyên tử kia mang một phần điện tích dương kí hiệu là δ+. Bốn liên kết cacbon-hiđro trong metan là không phân cực, bởi vì cacbon và hiđro có độ âm điện xấp xỉ bằng nhau.

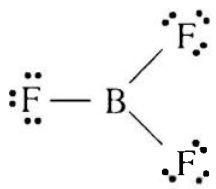


Như vậy, đối với phân tử có cực hai đầu của nó tích điện bằng nhau nhưng ngược dấu nhau. Phân tử có cực đó được gọi là lưỡng cực điện. Để đo cực tính của lưỡng cực, người ta dùng đại lượng **momen lưỡng cực** μ, đơn vị đo là Đơbai*) và kí hiệu là D. Momen lưỡng cực của phân tử các chất được xác định bằng thực nghiệm. Momen lưỡng cực của các phân tử cộng hóa trị ở trong khoảng 0 – 4 D và của các phân tử ion ở trong khoảng 4 – 11 D. Dưới đây là momen lưỡng cực của một số liên kết cộng hóa trị.

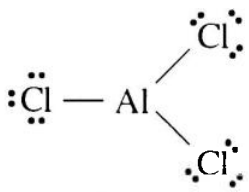
Liên kết	Momen lưỡng cực (D)	Liên kết	Momen lưỡng cực (D)	Liên kết	Momen lưỡng cực (D)
⟶		⟶		⟶	
H – C	0,3	C – F	1,4	C – O	0,7
H – N	1,3	C – Cl	1,5	C = O	2,3
H – O	1,5	C – Br	1,4	C – N	0,2
H – S	0,7	C – I	1,2	C ≡ N	3,5

Trong công thức Liuyt, các cặp electron hóa trị được biểu thị bằng hai dấu chấm hoặc bằng một nét gạch, và cần lưu ý sao cho mỗi nguyên tử đều đạt được cấu hình electron khí hiếm [2 electron đối với nguyên tử H ; 8 electron đối với nguyên tử C, O, N và halogen (F, Cl, Br, I)]. Mặc dù đa số các phân tử hình thành bởi các nguyên tố nhóm chính (các nhóm IA - VIIA) có cấu trúc thỏa mãn quy tắc bát tử, cũng còn hai ngoại lệ quan trọng của quy tắc này.

Nhóm ngoại lệ thứ nhất là phân tử có chứa các nguyên tử của nhóm IIIA. Thí dụ B trong BF_3, nhôm trong $AlCl_3$, chỉ có 6 electron trong lớp vỏ hóa trị.



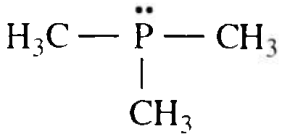
Bo triflorua



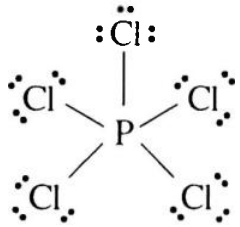
Nhôm triclorua

*) *Đơbai (Peter Debye : 1884 - 1966), nhà khoa học Hà Lan, giải thưởng Nôben về hóa học (1936) cho công trình của ông về momen lưỡng cực.*

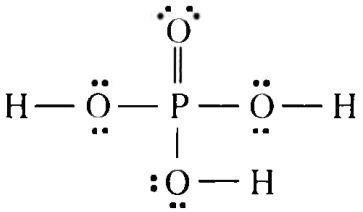
Nhóm ngoại lệ thứ hai đối với quy tắc bát tử là các phân tử và ion có chứa nguyên tử nhiều hơn 8 electron trong lớp vỏ hóa trị. Các nguyên tử của nguyên tố chu kì hai dùng các obitan 2s và 2p tạo liên kết và các obitan này chỉ có thể gồm 8 electron hóa trị, theo quy tắc bát tử. Các nguyên tử của nguyên tố chu kỳ ba có các obitan 3d và có thể cung cấp nhiều hơn 8 electron trong lớp vỏ hóa trị. Dưới đây là công thức Liuyt của trimetylphotphin, photpho pentaclorua và axit photphoric. Hợp chất thứ nhất có 8 electron trong lớp vỏ hóa trị của photpho ; các hợp chất thứ hai và thứ ba có 10 electron trong lớp vỏ hóa trị của photpho.



Trimetyl photphin

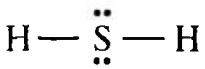


Photpho pentaclorua

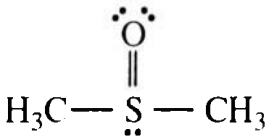


Axit photphoric

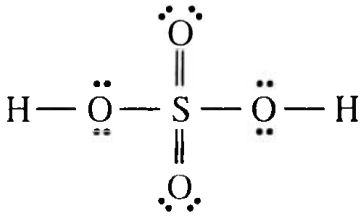
Lưu huỳnh, một nguyên tố khác của chu kỳ ba tạo các hợp chất trong đó lớp vỏ hóa trị của nó có 8, 10 hoặc 12 electron.



Hidro sunfua



Đimetyl sunfoxit



Axit sunfuric

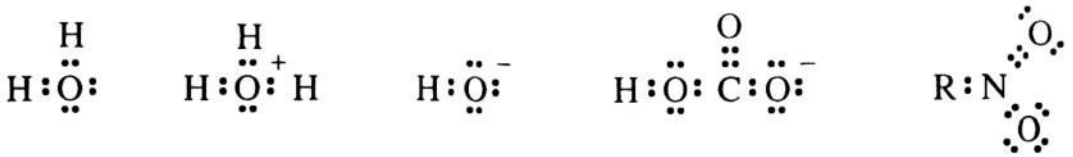
1.5.2 Điện tích quy ước

Trong cuốn sách này ta không những cần đề cập đến các phân tử mà còn phải quan tâm đến các cation và anion đa nguyên tử nữa. Các cation đa nguyên tử như ion hiđroni H_3O^+, ion amoni NH_4^+ và các anion đa nguyên tử như ion hiđroxit HO^-, ion hiđrocacbonat HCO_3^-, ... tuy có mang điện tích nhưng cũng cần phải xác định chính xác nguyên tử nào trong phân tử hay ion đa nguyên tử có điện tích dương hay điện tích âm. Như vậy, điện tích trên một nguyên tử trong phân tử hoặc ion đa nguyên tử được gọi là **điện tích quy ước**.

Để tính điện tích quy ước thì việc đầu tiên là phải viết đúng công thức Liuyt của phân tử hoặc ion ; tiếp theo, ta lấy số electron hóa trị của nguyên tử ở trạng thái trung hòa không liên kết (đúng bằng số thứ tự nhóm trong bảng tuần hoàn) trừ đi số electron không liên kết cộng với một nửa số electron liên kết.

Điện tích quy ước = số electron hóa trị – (số electron không liên kết + 1/2 số electron liên kết)

Thí dụ để tính điện tích trên nguyên tử của các phân tử và ion H_2O, H_3O^+, HO , HCO_3^-, RNO_2 thì trước hết ta phải viết công thức Liuyt của chúng.



Nước | Ion hiđroni | Ion hiđroxit | Ion hiđrocacbonat | Hợp chất nitro

Tiếp theo ta tính điện tích quy ước từng trường hợp.

• Trường hợp phân tử nước : oxi có 6 electron hóa trị. Trong nước (H_2O), oxi "sở hữu" 6 electron [bốn electron không liên kết và hai (nửa của bốn) electron liên kết] $6-\left(4+\frac{1}{2}4\right)=0$; bởi vì số electron oxi "sở hữu" đúng bằng số electron hóa trị của nó, nguyên tử oxi trong nước là trung hòa.

• Oxi trong ion hiđroni (H_3O^+) "sở hữu" năm electron [hai electron không liên kết cộng ba (một nửa của sáu) electron liên kết] : $6-\left(2+\frac{1}{2}6\right)=+1$; bởi vì số electron oxi "sở hữu" ít hơn số electron hóa trị của nó 1, oxi phải có điện tích dương, và điện tích quy ước là +1.

• Nguyên tử oxi trong ion hiđroxit (HO^-) có bảy electron [sáu electron không liên kết cộng một (một nửa của hai) electron liên kết] : $6-\left(6+\frac{1}{2}2\right)=-1$; số electron oxi "sở hữu" nhiều hơn số electron hóa trị của nó một, oxi phải có điện tích âm, và điên tích quy ước là –1.

• Ion hiđrocacbonat có 24 electron hóa trị ; 4 từ cacbon, 18 từ ba oxi, 1 từ hiđro, 1 từ điện tích âm. Axit cacbonic tách đi một proton trở thành ion hiđrocacbonat. Cacbon không có điện tích quy ước (4 – 4 = 0). Hai oxi đều có 6 electron hóa trị và không có điện tích quy ước (6 – 6 = 0). Nguyên tử oxi thứ ba "sở hữu" bảy electron [sáu electron không liên kết cộng một (một nửa của hai) electron liên kết] : 6 – (6 + 1) = –1

• Nguyên tử nitơ trong R–NO_2 "sở hữu" bốn electron :

$$5-\left(0+\frac{1}{2}8\right)=5-4=+1$$

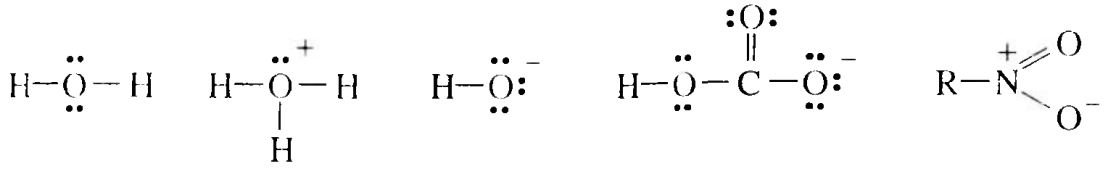
Nguyên tử oxi thứ nhất "sở hữu" 6 electron :

$$6-\left(4+\frac{1}{2}4\right)=6-6=0$$

Nguyên tử oxi thứ hai "sở hữu" 7 electron :

$$6-\left(6+\frac{1}{2}2\right)=6-7=-1$$

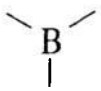
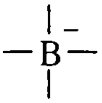
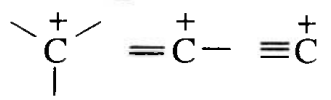
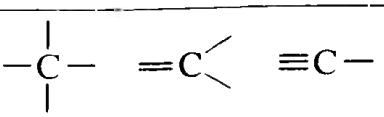
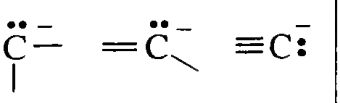
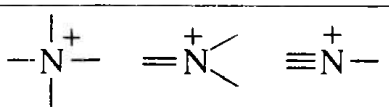
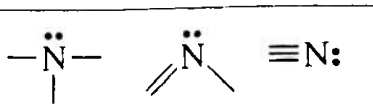
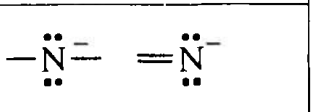
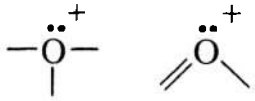
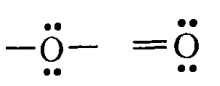
Do đó 5 công thức nêu trên được viết với điện tích quy ước như sau :



Như vậy, trong trường hợp nguyên tử oxi kiểu $-\ddot{O}:$ xuất hiện trong phân tử hoặc ion có điện tích quy ước –1 và trong trường hợp khác, nguyên tử oxi kiểu $=\ddot{O}$ hoặc $-\ddot{O}-$ xuất hiện với điện tích quy ước là 0.

Tương tự như thế $-\overset{|}{\underset{|}{N^{+}}}-$ có điện tích quy ước +1 và $-\ddot{\underset{|}{N}}-$ có điện tích quy ước bằng 0. Bảng 1.3 dẫn ra điện tích quy ước của một số nguyên tử trong phân tử và ion thường gặp.

Bảng 1.3 Điện tích quy ước trên nguyên tử trong một số phân tử và ion

STT nhóm	Điện tích quy ước +1	Điện tích quy ước 0	Điện tích quy ước –1
3A			
4A			
5A			
6A			
7A		(X = F, Cl, Br, I)	

Độ âm điện và liên kết hóa học

Để đánh giá mức độ ion hay cộng hóa trị trong một liên kết hóa học, người ta so sánh độ âm điện của các nguyên tử liên kết. **Độ âm điện** của một nguyên tố là khả năng nguyên tử của nguyên tố đó hút electron dùng chung về phía nó. Thang độ âm điện do Paulinh[*)] đưa ra năm 1932 được dùng rộng rãi nhất (bảng 1.4).

[*)] *Paulinh (Linus Pauling ; 1901 - 1994), nhà hóa học Hoa Kỳ ; giải thưởng Noben về hóa học (1954), giải thưởng Noben hòa bình (1962).*

Bảng 1.4 Độ âm điện của một số nguyên tố

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K						Br
0,8						2,8

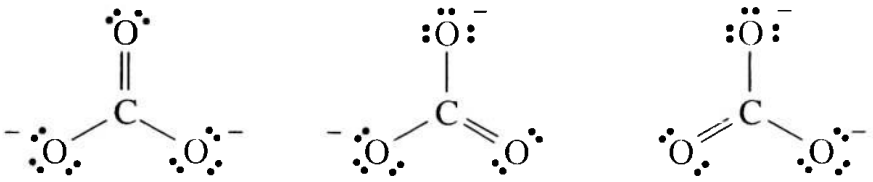
Trong thang Paulinh, flo, nguyên tố có độ âm điện lớn nhất được quy cho là 4,0 để xác định độ âm điện tương đối cho các nguyên tố khác. Trong bảng tuần hoàn độ âm điện tăng từ trái qua phải : Li Be B C N O F.

Nguyên tử hiđro là không có điện tích quy ước, bởi vì mỗi hiđro chỉ có một electron hóa trị, không có electron không liên kết và hai electron liên kết :

$$1-\left[0+\frac{1}{2}2\right]=1-1=0$$

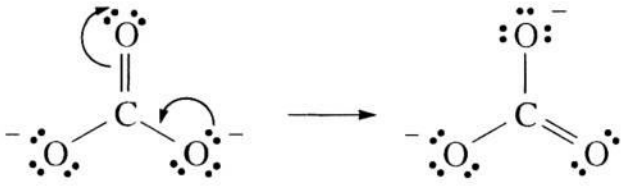
1.5.3 Công thức cộng hưởng

Như đã biết, cấu tạo electron của ion cacbonat CO_3^{2-} có thể được biểu diễn bằng một trong ba công thức Liuyt sau đây :



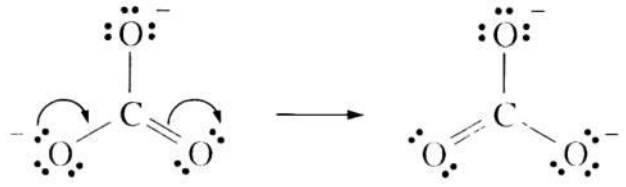
1 2 3

Công thức Liuyt có hai đặc điểm, một là : nó đảm bảo cho mỗi nguyên tử đều có cấu hình electron của khí trơ (8 electron), hai là : có thể chuyển công thức này thành công thức khác chỉ bằng cách chuyển dịch electron sang vị trí khác, không chuyển dịch nguyên tử. Thí dụ sự chuyển đổi qua lại lẫn nhau giữa các công thức bằng cách di chuyển những cặp electron theo chiều mũi tên cong như được minh họa dưới đây :



1 2

hoặc

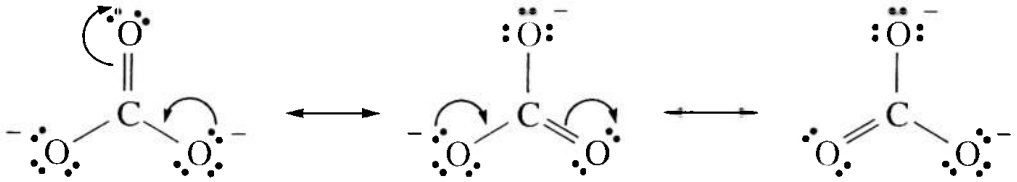


2 3

Đuôi của mũi tên cong xuất phát từ vị trí của cặp electron hiện tại, còn đầu của mũi tên cong chỉ vị trí đến của cặp electron trong công thức cấu trúc kế tiếp.

Tuy nhiên, công thức Liuyt không thỏa mãn dữ kiện thực nghiệm là ba liên kết C – O xung quanh cacbon là giống hệt nhau, có độ dài*) như nhau (1,28 Å hoặc 128 pm), độ dài này nằm trung gian giữa liên kết đơn (1,43 Å hoặc 143 pm) và liên kết đôi (1,20 Å hoặc 120 pm) giữa oxi và cacbon.

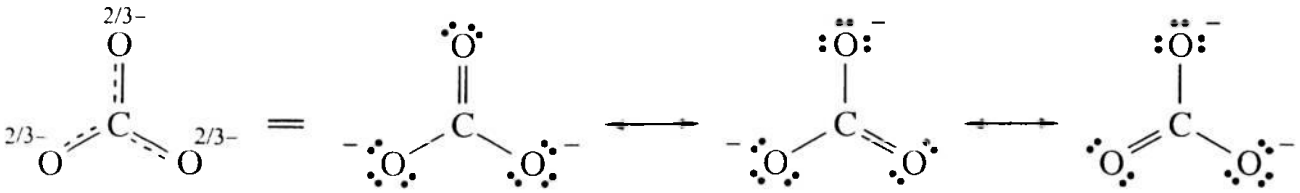
Để giải quyết khó khăn này của công thức Liuyt, Paulinh đã đưa ra khái niệm công thức cộng hưởng hay công thức giới hạn như được dẫn ra dưới đây :



Không một công thức cộng hưởng nào trong số ba công thức trên biểu diễn đúng công thức phân tử. Như vậy, công thức cộng hưởng không phải là công thức của phân tử hoặc ion thực, chúng chỉ là những công thức giả thiết ; công thức thực của phân tử là sự lai hóa giữa các công thức cộng hưởng.

Mũi tên có hai mũi dùng ở đây là tượng trưng cho sự tương đương của các công thức cộng hưởng chứ không phải là sự chuyển đổi qua lại giữa các công thức này. Nếu là sự chuyển đổi qua lại thể hiện sự cân bằng thì người ta đã phải dùng kí hiệu hai mũi tên ngược chiều nhau $\rightleftharpoons$ như thường gặp.

Để biểu thị sự tương đương người ta cũng có thể sử dụng công thức lai hóa cộng hưởng hay công thức không Liuyt như sau :



Công thức không Liuyt có thể hiểu như sau :

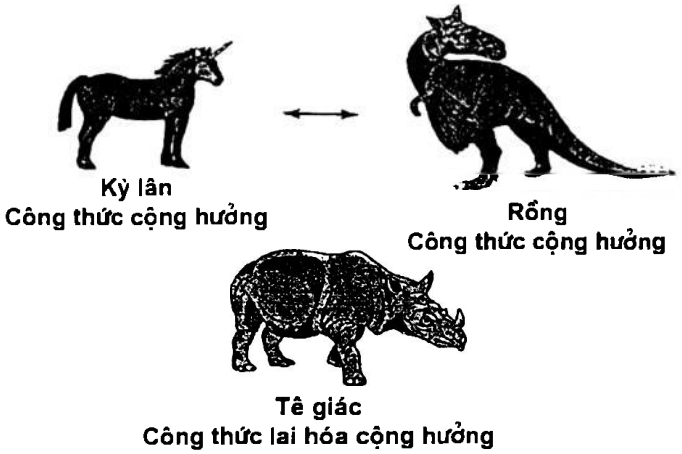
Trong ion cacbonat, xung quanh cacbon có ba liên kết σ và một liên kết π, ba liên kết σ được chia đều cho ba oxi, còn một liên kết π ứng với hai electron π, hai điện tích âm cũng được chia đều cho ba oxi, mỗi oxi nhận 2/3 điện tích âm. Một phần liên kết π này (δ–) được thể hiện bằng các đường chấm trên hình vẽ.

Để hiểu được sự khác nhau giữa các công thức cộng hưởng và công thức lai hóa cộng hưởng, một cách hình ảnh, ta có thể xem kỳ lân và rồng là những công thức cộng hưởng, chúng không tồn tại trong thực tế, chỉ có công thức lai hóa cộng hưởng, giống như tê giác (con vật pha tạp giữa kỳ lân và rồng) là có thực mà thôi.

---

*) *Độ dài liên kết có thể được tính bằng Å (angstrom, 1Å = 10^{-10} m), hoặc theo hệ SI tính bằng nm (nanomet) hoặc pm (picomet, 1 pm = 10^{-12} m) : 1Å = 10^{-1} nm = 10^{2} pm*

(Hình vẽ này lấy từ cuốn "Organic Chemistry" của tác giả P.Y. Bruice. Đại học California, Santa Barbara. Nhà xuất bản Prentice – Hall, 1995)

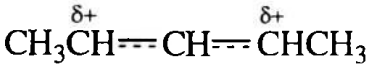


Nguyên tắc viết công thức cộng hưởng

Để viết công thức cộng hưởng thì ta chuyển các electron từ nguyên tử này đến nguyên tử khác kế tiếp. Cần chú ý rằng chỉ các electron π và các electron không liên kết mới có thể được di chuyển theo một trong các cách sau đây :

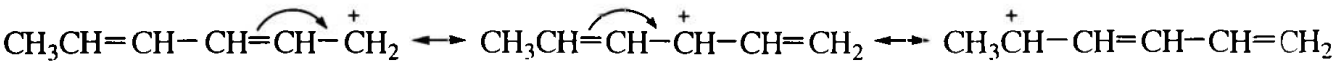
a) Chuyển dịch các electron π đến vị trí có điện tích dương

Các công thức cộng hưởng

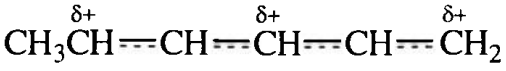


Công thức lai hoá cộng hưởng

(a)

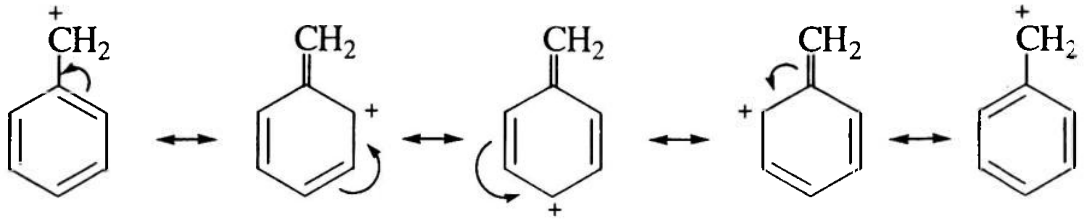


Các công thức cộng hưởng

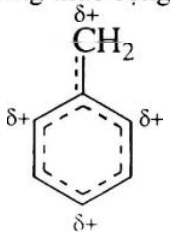


Công thức lai hoá cộng hưởng

(b)



Các công thức cộng hưởng



Công thức lai hoá cộng hưởng

(c)

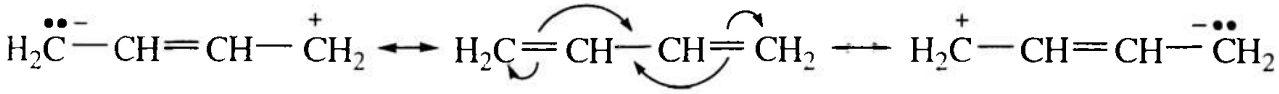
Hình 1.4 Các công thức cộng hưởng nhận được nhờ có sự chuyển dịch các electron π đến vị trí có điện tích dương

b) Chuyển dịch các electron π đến liên kết π

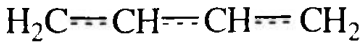
Các công thức cộng hưởng

Công thức lai hoá cộng hưởng

(a)



Các công thức cộng hưởng

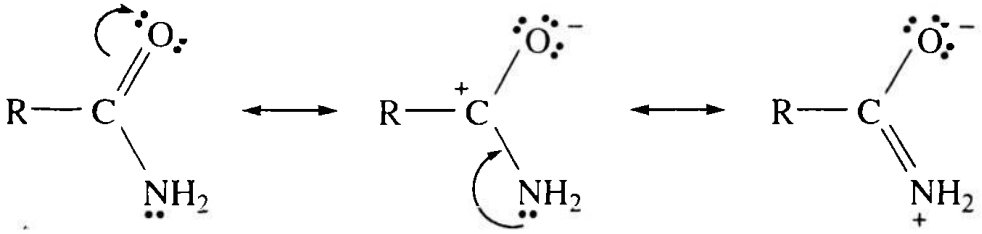


Công thức lai hoá cộng hưởng

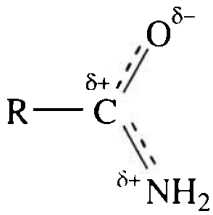
(b)

Hình 1.5 Các công thức cộng hưởng nhận được nhờ sự chuyển dịch các electron π đến liên kết π

c) Chuyển dịch một cặp electron không liên kết đến vị trí có điện tích dương



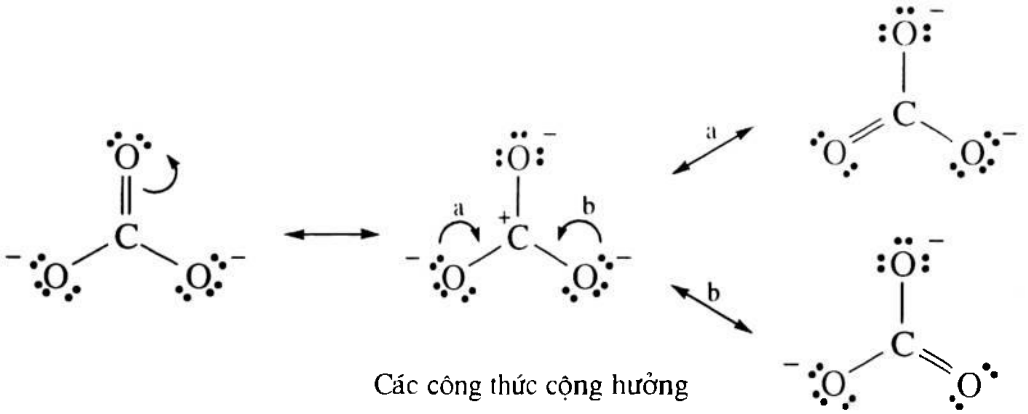
Các công thức cộng hưởng



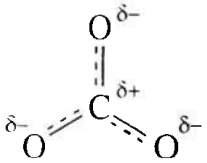
Công thức lai hoá cộng hưởng

(a)

Hình 1.6 Các công thức cộng hưởng nhận được nhờ có sự chuyển dịch cặp electron không liên kết đến vị trí có điện tích dương



Các công thức cộng hưởng

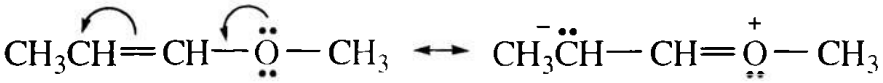


Công thức lai hoá cộng hưởng

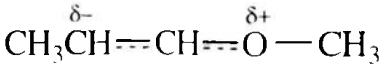
(b)

Hình 1.6 (tiếp theo)

d) Chuyển dịch cặp electron không liên kết (hay electron độc thân không liên kết của gốc tự do) đến liên kết π

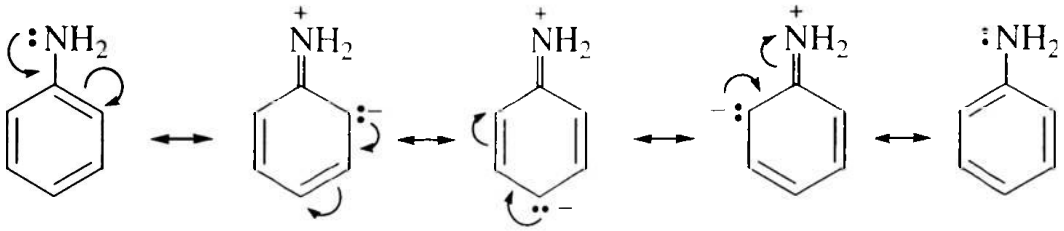


Các công thức cộng hưởng

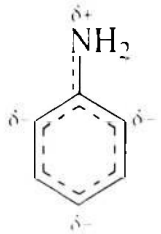


Công thức lai hoá cộng hưởng

(a)



Các công thức cộng hưởng



Công thức lai hoá cộng hưởng

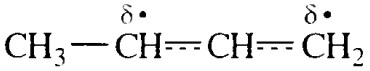
(b)

Hình 1.7 Các công thức cộng hưởng nhận được do có sự chuyển dịch cặp electron không liên kết đến liên kết π

Cũng cần chú ý rằng trong mọi trường hợp, electron chỉ chuyển dịch đến nguyên tử lai hóa sp^2 (cacbon lai hóa sp^2 là cacbon mang nối đôi, hoặc cacbon có điện tích dương hay electron độc thân). Electron không thể chuyển dịch đến cacbon lai hóa sp^3, bởi vì cacbon lai hóa sp^3 có bốn liên kết σ và không thể nhận thêm electron nào nữa.

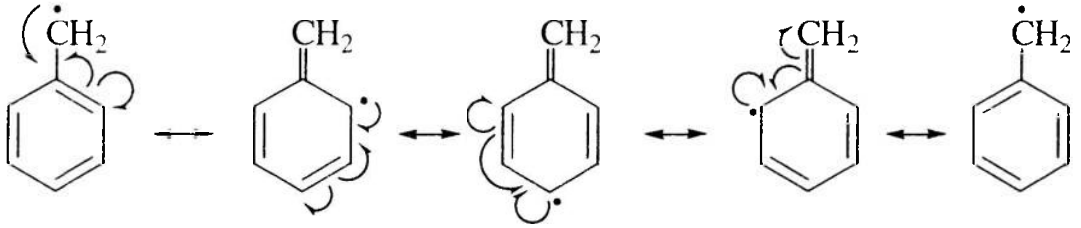
Các gốc tự do cũng có thể cộng hưởng nếu electron ở trên cacbon liên kết với cacbon sp^2. Ở đây các mũi tên chỉ có nửa mũi biểu thị cho sự chuyển dịch chỉ một electron.

Các công thức cộng hưởng

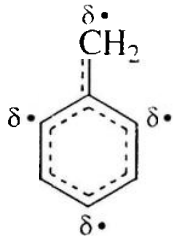


Công thức lai hoá cộng hưởng

(a)



Các công thức cộng hưởng



Công thức lai hoá cộng hưởng

(b)

Hình 1.8 Các công thức cộng hưởng đối với gốc alyl và gốc benzyl

1.5.4 Liên kết cộng hóa trị theo cơ học lượng tử

Khi nói về cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ chúng ta mới chỉ đề cập đến trật tự sắp xếp các nguyên tử trong phân tử. Để hiểu được các nguyên tử đó nối với nhau như thế nào cần phải tìm hiểu bản chất của liên kết hóa học. Tuy chúng ta đã gặp các loại liên kết trong hóa vô cơ nhưng ý nghĩa của mỗi loại liên kết đó trong hóa hữu cơ và hóa vô cơ không giống nhau. Loại liên kết quan trọng và bao trùm hơn cả đối với hóa hữu cơ là liên kết cộng hóa trị.

Muốn hiểu rõ bản chất liên kết cộng hóa trị, trước hết cần nhắc lại vài nét về cấu tạo nguyên tử.

a) Nguyên tử và electron

Nguyên tử bao gồm một hạt nhân đặc chứa các proton tích điện dương và các nơtron trung hoà. Vì vậy hạt nhân tích điện dương. Không gian bao quanh hạt nhân chứa các electron tích điện âm. Lượng điện tích dương của một proton bằng lượng điện tích âm của

một electron, vì vậy một nguyên tử trung hoà có số proton và electron ngang nhau. Proton và nơtron có cùng khối lượng ($1,67.10^{-27}$ kg) và lớn hơn khối lượng electron ($9,11.10^{-31}$ kg). Nói cách khác, khối lượng của một proton bằng khối lượng của 1833 electron, có nghĩa là phần lớn khối lượng của nguyên tử tập trung ở hạt nhân. Nguyên tử có thể tích điện do kết quả nhận hoặc cho electron. Tuy nhiên, số proton trong một nguyên tử không thay đổi.

Nguyên tử số của một nguyên tử là số proton (hoặc electron) trong nguyên tử trung hoà. Thí dụ nguyên tử số của cacbon là 6, có nghĩa là cacbon có 6 proton và 6 electron. Nguyên tử số của bất kỳ nguyên tố nào luôn luôn không đổi ; tất cả các nguyên tử cacbon đều có nguyên tử số bằng 6. **Số khối** của một nguyên tử là tổng số proton và nơtron của nguyên tử. Tất cả các nguyên tử cacbon không có cùng số khối, vì chúng không có cùng số nơtron. Thí dụ, 98,89% cacbon tự nhiên có 6 nơtron (vì số khối bằng 12) và 1,11% có 7 nơtron (có số khối bằng 13). Hai loại nguyên tử cacbon này (^{12}C và ^{13}C) được gọi là các đồng vị. **Các đồng vị** có cùng số proton nhưng có số khối khác nhau vì chúng có số nơtron khác nhau. Tính chất hóa học của các đồng vị gần giống nhau.

Nguyên tử khối của một nguyên tố là khối lượng trung bình của các nguyên tử của nguyên tố đó trong thiên nhiên. Đơn vị khối lượng nguyên tử (amu) được định nghĩa là bằng 1/12 khối lượng của một nguyên tử cacbon ^{12}C, nguyên tử khối của ^{12}C là 12,0000 ; nguyên tử khối của ^{13}C là 13,0034. Vì vậy nguyên tử khối của cacbon là bằng :

$$0,9889 \times 12,0000 + 0,0111 \times 13,0034 = 12,011.$$

Phân bố electron trong nguyên tử

Electron chuyển động liên tục. Cũng như mọi vật chuyển động, electron có động năng, nhờ năng lượng này mà electron không bị các proton tích điện dương hút vào hạt nhân. Trong một thời gian dài electron được xem là hạt - một hành tinh vô cùng nhỏ quay xung quanh hạt nhân. Nhưng đến năm 1924, Đơ Brơi[*], nhà vật lí Pháp đã nêu ra tiên đề rằng electron cũng có tính chất sóng. Ý tưởng này đã khích lệ các nhà vật lí, và chỉ hai năm sau đã ra đời môn cơ học lượng tử. **Cơ học lượng tử** sử dụng phương trình toán học mô tả chuyển động sóng của giây đàn để mô tả chuyển động của electron xung quanh hạt nhân. Cơ học lượng tử được dùng phổ biến trong hóa học do E. Srođingơ[**] đề xuất, theo đó thì tính chất của một electron trong nguyên tử hoặc phân tử có thể được mô tả bằng một **phương trình sóng**. Một phương trình sóng có nhiều lời giải gọi là các **hàm sóng**. Giải phương trình sóng của một electron nào đó cho phép ta biết được thể tích không gian xung quanh hạt nhân mà electron có mặt với xác suất cao. Thể tích không gian này gọi là **obitan**.

Theo cơ học lượng tử, các electron trong nguyên tử tạo ra các lớp vỏ đồng tâm xung quanh hạt nhân. Lớp thứ nhất gần hạt nhân nhất. Lớp thứ hai xa hơn. Các lớp tiếp theo xa

---

[*] *Đơ Brơi (Prince Louis Victor Pierre Raymond de Broglie ; 1892 - 1987), nhà vật lí Pháp. Giải thưởng Noben vật lí (1929).*

[**] *E. Srođingơ (Erwin Schrödinger ; 1887 - 1961), nhà vật lí Áo. Giải thưởng Noben vật lí (1933, cùng với nhà vật lí Vương Quốc Anh Paul Dirac).*

hơn nữa. Mỗi lớp chứa các phân lớp gọi là các obitan nguyên tử. Mỗi obitan nguyên tử có năng lượng đặc trưng được dự đoán bởi phương trình Srodingơ. Obitan càng gần hạt nhân thì năng lượng càng thấp.

Lớp thứ nhất chỉ chứa một obitan nguyên tử s ; lớp thứ hai chứa các obitan nguyên tử s và p ; lớp thứ ba chứa các obitan nguyên tử s, p và d ; lớp thứ tư và các lớp cao hơn chứa các obitan nguyên tử s, p, d và f (bảng 1.5).

Bảng 1.5 Phân bố electron trong năm lớp vỏ đầu bao quanh hạt nhân

	Lớp vỏ thứ nhất	Lớp vỏ thứ hai	Lớp vỏ thứ ba	Lớp vỏ thứ tư	Lớp vỏ thứ năm
Obitan nguyên tử	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f	s, p, d, f
Số obitan nguyên tử	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7	1, 3, 5, 7
Số electron	2	8	18	32	32

Chỉ có một obitan s trong mỗi lớp vỏ. Lớp vỏ thứ hai và cao hơn chứa ba obitan p suy biến trong mỗi lớp. Các obitan suy biến là các obitan có cùng năng lượng. Lớp vỏ thứ ba và cao hơn chứa năm obitan d suy biến và lớp vỏ thứ tư và cao hơn chứa bảy obitan f suy biến. Vì trong một obitan chỉ có thể có mặt tối đa hai electron (bảng 1.3) nên lớp thứ nhất có tối đa hai electron. Lớp thứ hai có bốn obitan : một obitan tan s và ba obitan p nên có cả thảy tám electron. Lớp thứ ba có chín obitan nên có 18 electron. Lớp thứ tư và thứ năm, mỗi lớp có 16 obitan nên có 32 electron. Trong hóa hữu cơ ta chủ yếu gặp các nguyên tử có electron ở lớp thứ nhất và thứ hai.

Cấu hình electron cơ bản của nguyên tử mô tả sự sắp xếp các electron trong các obitan theo thứ tự năng lượng từ thấp lên cao. Nếu cung cấp năng lượng, electron sẽ nhảy lên obitan có năng lượng cao hơn. Khi đó nguyên tử có cấu hình electron ở trạng thái kích thích. Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của 11 nguyên tử bé nhất được dẫn ra ở bảng 1.6.

Bảng 1.6 Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của các nguyên tử bé nhất

Nguyên tử	Số electron	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	3s
H	1	↑					
He	2	↑↓					
Li	3	↑↓	↑				
Be	4	↑↓	↑↓				
B	5	↑↓	↑↓	↑			
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑		
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Na	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Việc sắp xếp electron tuân thủ các quy tắc sau đây :

1. Nguyên lí sắp xếp. Theo nguyên lí này, electron được xếp vào obitan có năng lượng thấp nhất. Năng lượng tương đối của các obitan nguyên tử sắp xếp theo thứ tự sau :

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f$

Trong cùng một lớp, năng lượng của obitan s thấp hơn obitan p, obitan p thấp hơn obitan d.

2. Nguyên lí loại trừ Pauli. (a) Một obitan không thể chứa nhiều hơn hai electron ; (b) Hai electron phải có spin ngược nhau (↑ hoặc ↓). Nguyên lí Pauli có thể phát biểu một cách khác : không thể có hai electron có tập hợp các số lượng tử giống nhau. Có bốn số lượng tử :

+ Thứ nhất là **số lượng tử chính**. Nó chỉ lớp vỏ mà electron chiếm.

+ Thứ hai là **số lượng tự phụ**. Nó chỉ obitan nguyên tử (s, p, d, f) mà electron chiếm.

+ Thứ ba là **số lượng tử từ**. Nó chỉ obitan nào trong số các obitan suy biến mà electron chiếm.

+ Thứ tư là **số lượng tử spin**. Nó chỉ spin của electron là +1/2 hoặc −1/2.

Từ hai quy tắc trên, ta có thể điền electron vào các obitan của các nguyên tử chứa 1, 2, 3, 4 hoặc 5 electron. Electron duy nhất của nguyên tử hiđro chiếm obitan 1s ; electron thứ hai của nguyên tử heli chiếm obitan 1s ; electron thứ ba của lithi chiếm obitan 2s ; electron thứ tư của berili chiếm obitan 2s ; electron thứ năm của bo chiếm obitan 2p.

3. Quy tắc Hund. Theo quy tắc này, khi điền vào các obitan suy biến, electron sẽ điền vào obitan trống trước khi ghép đôi với electron khác, bởi vì sự ghép đôi electron đòi hỏi năng lượng. Vì thế electron thứ sáu của nguyên tử cacbon điền vào một obitan 2p trống chứ không ghép đôi với electron đã có mặt ở obitan 2p.

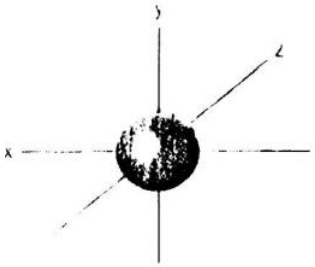
Sử dụng ba quy tắc trên ta có thể sắp xếp electron trong các nguyên tố còn lại. Trong bảng 1.6 mũi tên chỉ hướng của spin electron.

b) Obitan nguyên tử

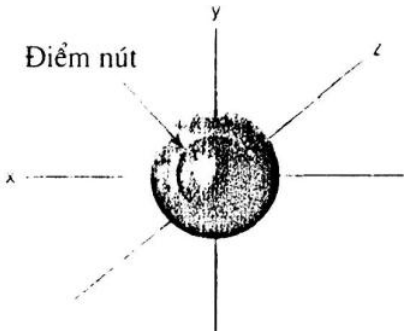
Mô hình Liuyt cho rằng nguyên tử đạt được cấu hình bát tử (octet) khi hình thành liên kết cộng hóa trị chỉ là một giả thiết gần đúng. Một nhược điểm của mô hình Liuyt là xem electron như một hạt và không xét đến tính chất sóng của nó. Einstein là người đầu tiên chỉ ra rằng electron mang cả hai tính chất sóng và hạt. Thuyết obitan phân tử (MO) kết hợp cả hai : khuynh hướng các electron điền vào bát tử (mô hình Lewis) với các tính chất sóng của chúng.

Obitan là vùng không gian ba chiều bao quanh hạt nhân với xác suất tìm thấy electron lớn. Vậy obitan có hình dạng như thế nào ? Sự tính toán toán học chỉ ra rằng obitan nguyên tử s là một quả cầu với hạt nhân ở trung tâm, và bằng chứng thực nghiệm phù hợp với lí thuyết. Khi ta nói một electron chiếm obitan 1s, nghĩa là phải hiểu rằng electron đó có mặt trong một không gian hình cầu với xác suất trên 90%. Theo nguyên lí bất định

Heisenberg ta không thể xác định chính xác đồng thời toạ độ và động lượng của tiểu phân. Vì vậy không thể nói chính xác electron ở đâu mà chỉ có thể xác định vùng tồn tại của nó với xác suất nhất định. Một obitan nguyên tử 2s được biểu diễn bằng một quả cầu lớn hơn, khoảng cách trung bình giữa electron 2s và hạt nhân lớn hơn so với electron 1s. Vì vậy mật độ electron trung bình ở obitan 2s bé hơn mật độ đó ở obitan 1s.

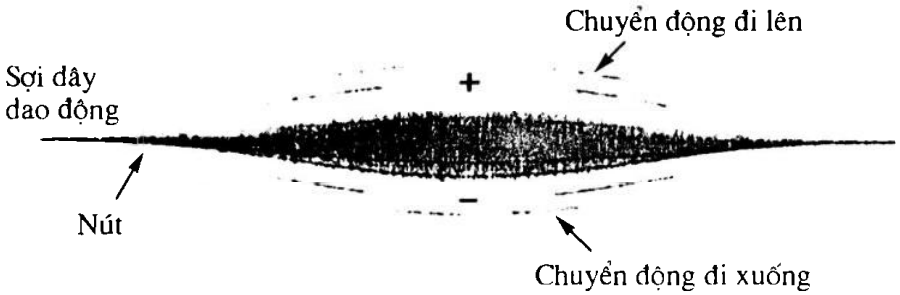


Obitan nguyên tử 1s

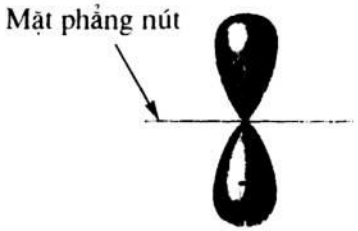


Obitan nguyên tử 2s

Tính chất sóng của electron giúp chúng ta xây dựng bức tranh về obitan. Electron 1s có thể có mặt khắp nơi trong quả cầu 1s, nhưng obitan nguyên tử 2s thì phức tạp hơn. Có một vùng không gian trong obitan 2s mà ở đó xác suất tìm thấy electron bằng không. Vùng đó gọi là nút. Nút là kết quả của tính chất sóng của electron. Có hai loại sóng : sóng đi và sóng đứng. Ánh sáng là một thí dụ về sóng đi, nó truyền đi trong không gian với vận tốc c ($c = 3.10^{10}$ cm/s). Sóng đứng bị hạn chế trong một không gian giới hạn. Sự dao động của dây đàn ghi ta là một thí dụ về sóng đứng, sợi dây chuyển động lên xuống nhưng bản thân sóng không lan truyền trong không gian. Nút là vùng mà ở đó sóng đứng có biên độ bằng không. Sợi dây dao động từ điểm cao cực đại đến điểm cực tiểu và đi qua một điểm có biên độ sóng bằng không, khi đó sợi dây là thẳng, đó là nút. Electron cũng là một sóng đứng nhưng khác với sợi dây, đây là sóng 3 chiều. Điều này có nghĩa là nút của obitan 2s là một bề mặt, đó là 1 quả cầu rỗng trong obitan 2s. Vì sóng electron có biên độ bằng không tại nút, có nghĩa là tại đó xác suất tìm thấy electron bằng không.

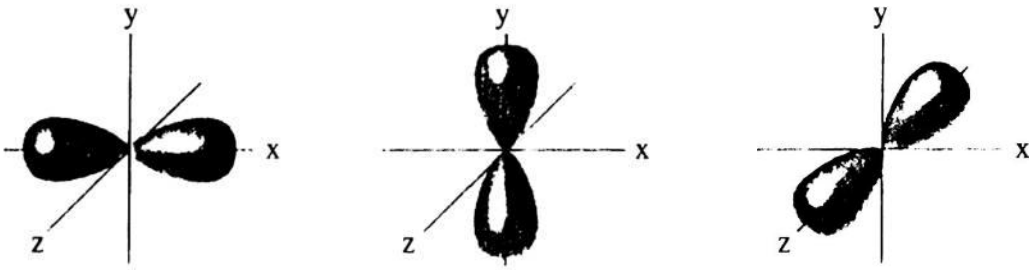


Khác với obitan 1s, 2s có dạng hình cầu, obitan nguyên tử p có hai thuỳ giống như một quả tạ. Hai thuỳ này có pha ngược nhau, được kí hiệu bằng dấu cộng (+) và dấu trừ (−) hoặc bằng màu sắc khác nhau. (Lưu ý rằng + và − ở đây không phải là điện tích, chúng chỉ pha của obitan). Mặt phẳng nút đi qua tâm của hạt nhân, chia đôi hai thuỳ của obitan p.



Obitan nguyên tử 2p

Có 3 obitan nguyên tử 2p suy biến : obitan p_x đối xứng xung quanh trục x, p_y - xung quanh trục y và p_z - xung quanh trục z.

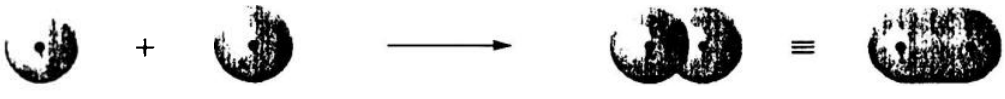


Obitan nguyên tử $2p_x$ Obitan nguyên tử $2p_y$ Obitan nguyên tử $2p_z$

c) Obitan phân tử và liên kết

Các nguyên tử tạo thành liên kết cộng hóa trị như thế nào ? Các nhà hóa học đã xây dựng thuyết obitan phân tử (MO) để mô tả liên kết và khả năng phản ứng. Theo thuyết MO, liên kết cộng hóa trị được hình thành khi một obitan nguyên tử (AO) của nguyên tử này xen phủ với một AO của nguyên tử khác.

Trước hết, hãy khảo sát liên kết trong phân tử hiđro (H_2). Một AO 1s của nguyên tử hiđro thứ nhất xen phủ với một AO 1s của nguyên tử thứ hai. Kết quả là hình thành một MO mới hình quả trứng. Nó được gọi là MO vì nó là obitan của phân tử chứ không phải của nguyên tử. Liên kết H – H hình thành được gọi là liên kết xichma (σ). Các electron trong liên kết σ phân bố đối xứng xung quanh trục giữa các hạt nhân.



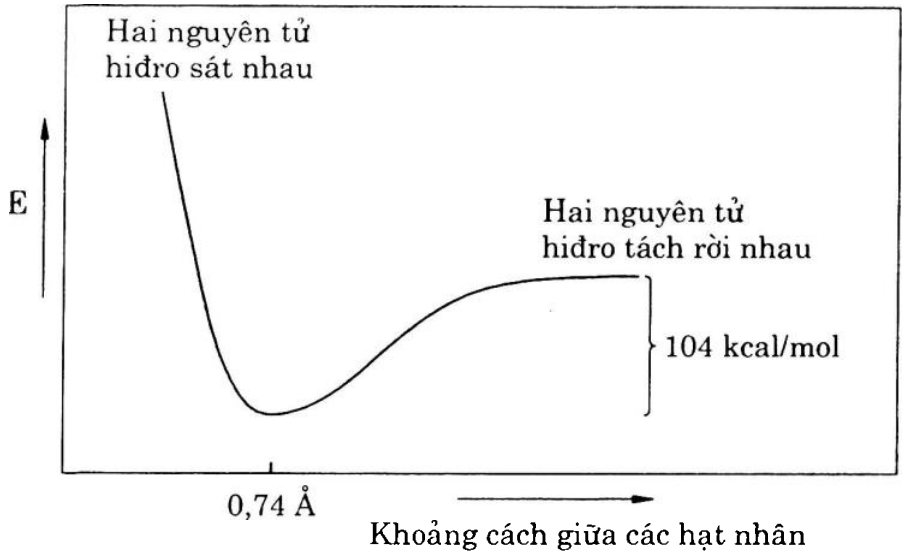
H• .H H:H H:H

Obitan nguyên tử 1s Obitan nguyên tử 1s Obitan phân tử

Khi hai obitan tiến lại gần nhau và bắt đầu xen phủ thì năng lượng giảm vì electron của mỗi nguyên tử được hút bởi hạt nhân tích điện dương của nguyên tử kia cũng như của hạt nhân của chính nguyên tử đó (hình 1.9).

Hai AO càng xen phủ nhiều thì năng lượng càng giảm cho đến khi gần đến mức các hạt nhân bắt đầu đẩy nhau làm cho năng lượng tăng lên. Điều này có nghĩa là độ bền cực đại (năng lượng cực tiểu) đạt được khi các hạt nhân cách nhau ở khoảng cách nhất định. Khoảng cách này ứng với độ dài liên kết của liên kết cộng hóa trị mới. Độ dài liên kết của

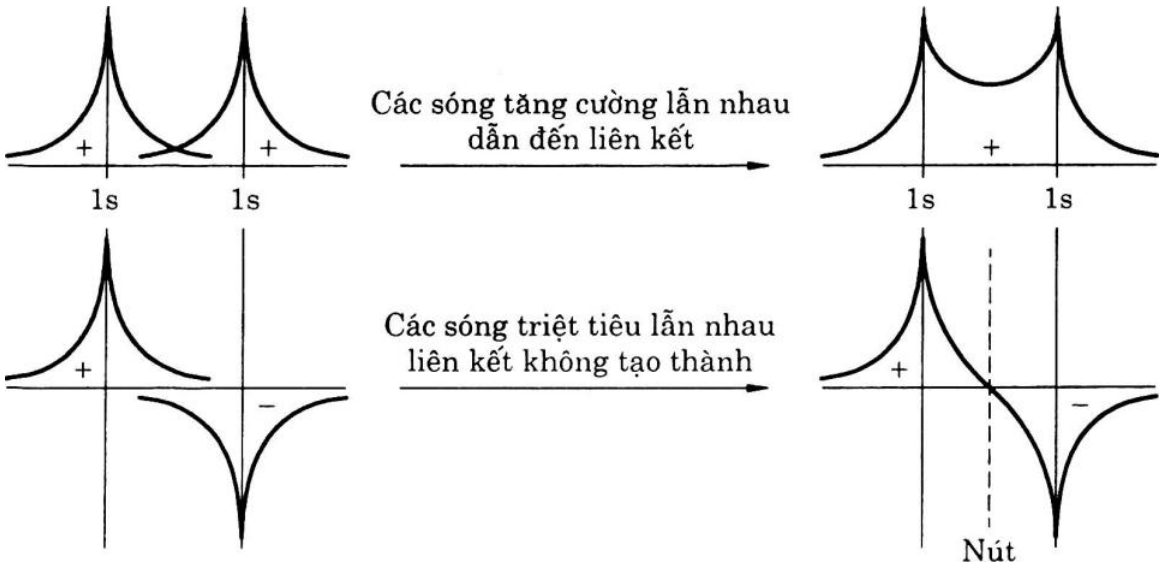
liên kết H – H là 0,74Å. Khi tạo thành liên kết H – H, 104 kcal/mol năng lượng được giải phóng. Để làm đứt liên kết cần tiêu tốn đúng bằng ấy năng lượng. Đó gọi là năng lượng phân li liên kết H – H.



Hình 1.9 Sự thay đổi năng lượng xảy ra khi 2AO 1s tiến lại gần nhau
Khoảng cách giữa các hạt nhân ứng với năng lượng cực tiểu là độ dài của liên kết cộng hóa trị H–H

Số lượng obitan được bảo toàn, nghĩa là khi 2 AO kết hợp để tạo thành phân tử thì 2 MO được hình thành. Nếu có 4 AO kết hợp thì sẽ có 4 MO được tạo thành. Nhưng trong thí dụ trên, ta kết hợp 2AO H mà chỉ mới đề cập đến 1 MO, vậy thì MO kia ở đâu ? Nó ở đó nhưng không chứa electron.

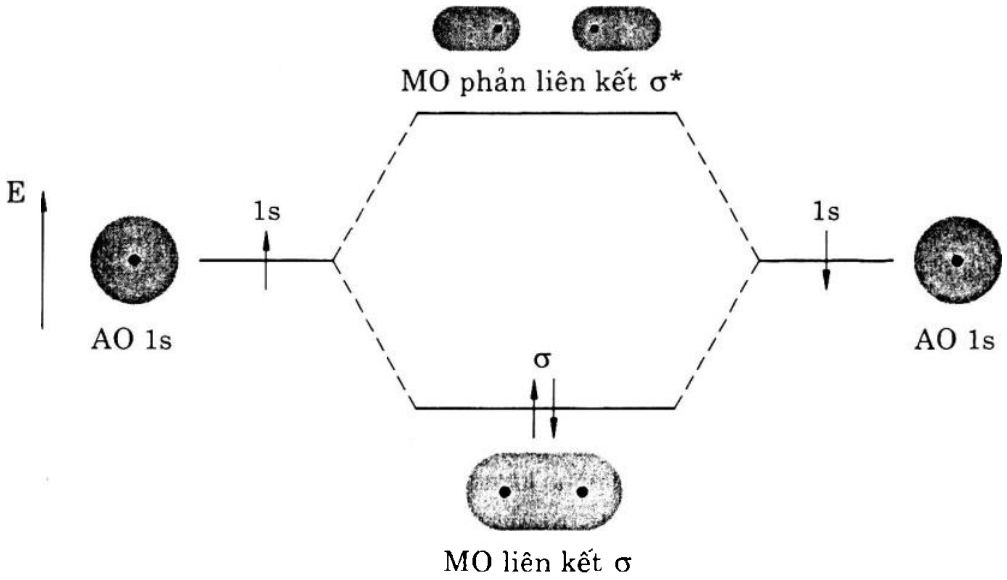
Một MO liên kết các nguyên tử với nhau sẽ xảy ra khi 2 obitan có cùng dấu. MO đó gọi là MO liên kết. Khi 2 AO cùng pha xen phủ nhau, mật độ electron giữa các hạt nhân tăng lên, bởi vì trong vùng này mỗi electron được hút tĩnh điện bởi cả hai hạt nhân (hình 1.10).



Hình 1.10 Các phương trình sóng của 2 nguyên tử H có thể tương tác để tăng cường lẫn nhau (hình trên) hoặc tương tác để triệt tiêu lẫn nhau (hình dưới)

Khi hai AO nghịch pha xen phủ, chúng triệt tiêu lẫn nhau tạo ra nút giữa các hạt nhân. Đây được gọi là MO phản liên kết. Vì nếu obitan này chứa electron thì liên kết sẽ yếu đi chứ không phải mạnh lên. Sự triệt tiêu của các sóng ở đây cũng tương tự như sự triệt tiêu lẫn nhau của các sóng ánh sáng hoặc sóng âm.

Nguyên lí loại trừ Pauli áp dụng cho electron khi có mặt trong AO cũng như MO. Như vậy, hai electron của liên kết cộng hóa trị chiếm năng lượng thấp nhất của MO liên kết (hình 1.11).



Hình 1.11 Các AO và MO của H_2. Trước khi tạo thành liên kết cộng hóa trị mỗi electron là một AO. Cả hai electron của liên kết cộng hóa trị là ở MO liên kết. MO phản liên kết là trống.

Các electron trong MO liên kết được hút bởi hai hạt nhân tích điện dương. Sự gia tăng lực hút tĩnh điện này làm cho liên kết cộng hóa trị bền. Sự xen phủ của AO càng lớn, liên kết cộng hóa trị càng bền. Vì vậy MO liên kết bền hơn các AO riêng biệt (hình 1.11). Ở obitan phản liên kết không có electron giữa các hạt nhân làm cho chúng đẩy nhau. Vì vậy MO phản liên kết có năng lượng cao hơn các AO.

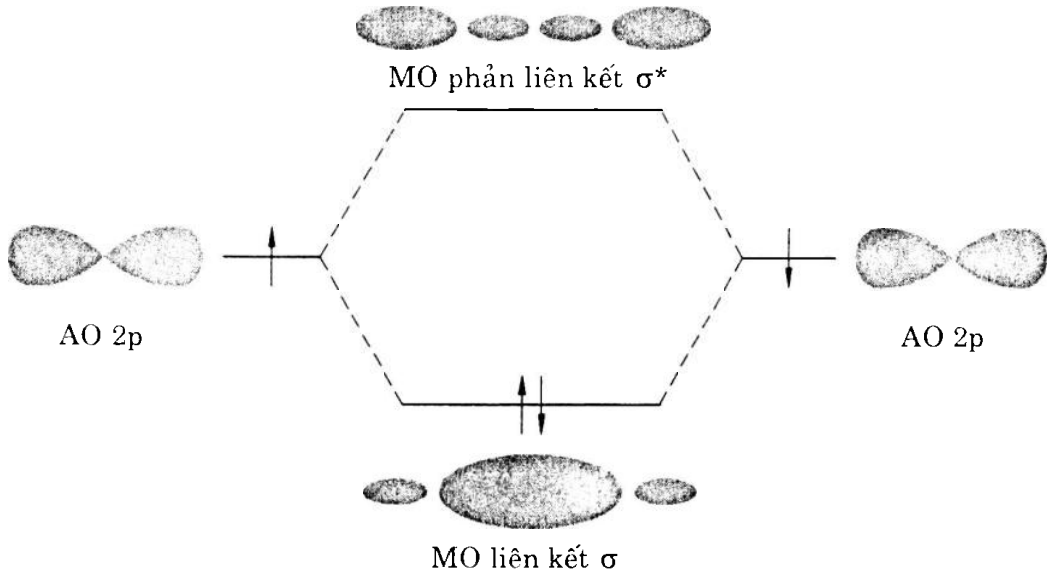
Như vậy, phân tử H_2 có hai MO : MO liên kết có hai electron và MO phản liên kết không có electron nào. Electron trong obitan liên kết làm liên kết mạnh lên, trong khi đó electron trong obitan phản liên kết làm liên kết yếu đi. Dựa vào thuyết MO (hình 1.11) ta dễ dàng hiểu được rằng tại sao H_2^+ kém bền hơn H_2, bởi vì trong H_2^+ chỉ có một electron trong obitan liên kết. Chúng ta cũng có thể dự đoán He_2 không tồn tại. Đó là vì He_2 có 4 electron, trong đó 2 electron chiếm obitan liên kết, 2 electron còn lại chiếm obitan phản liên kết và như vậy chúng triệt tiêu lẫn nhau về khả năng tạo liên kết.

Liên kết cộng hóa trị trong F_2 được hình thành do sự xen phủ trục của AO 2p của một nguyên tử flo này với AO 2p của nguyên tử flo khác.

Các obitan nguyên tử 2p Obitan phân tử liên kết σ

Vì obitan nguyên tử 2p có thể tích lớn hơn AO 1s nên mật độ electron ở AO 2p bé hơn so với AO 1s. Vì vậy, khi hai obitan 2p của F_2 xen phủ, mật độ electron trung bình của obitan phân tử hình thành kém hơn mật độ đó trong trường hợp H_2. Kết quả là liên kết F – F yếu hơn liên kết H – H, và độ dài liên kết thì ngược lại, F – F đài hơn = 1,42 Å ; H – H = 0,74 Å ; năng lượng liên kết F – F = 38 kcal/mol, H – H = 104 kcal/mol.

Có hai cách xen phủ các obitan p. Nếu hai obitan p xen phủ trục như trường hợp F – F vừa xét ta được dạng liên kết σ (hình 1.12). Cũng như trong trường hợp xen phủ s-s, nếu khi xen phủ hai thuỳ của hai obitan p cùng pha thì tạo thành MO liên kết, nếu khác pha sẽ tạo thành MO phản liên kết.



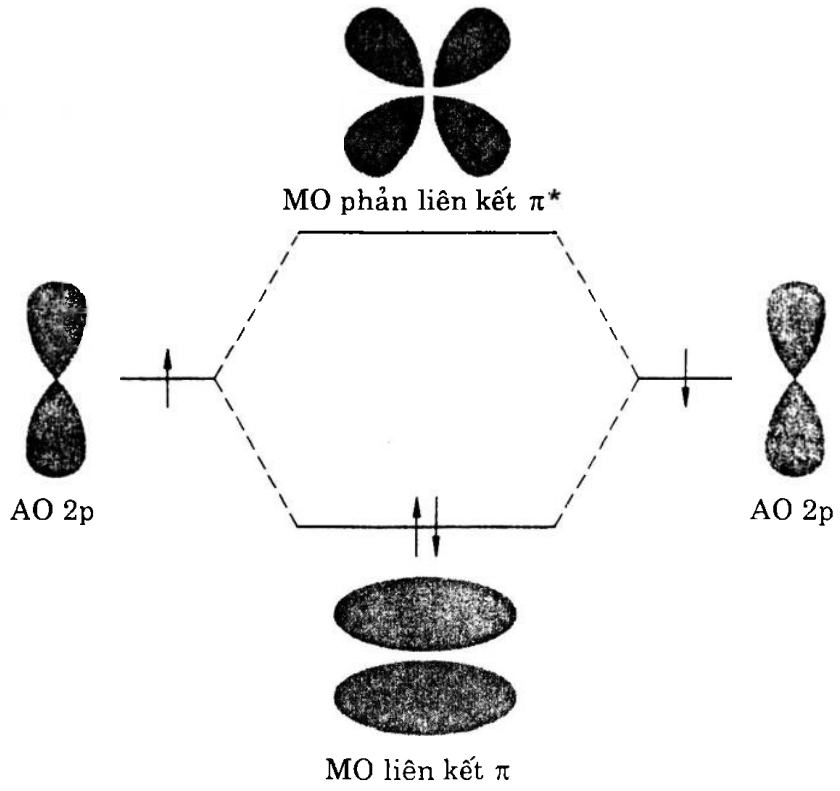
Hình 1.12 Xen phủ trục của hai obitan p để hình thành MO liên kết σ và MO phản liên kết σ*

Obitan liên kết là một obitan liên kết σ do kết quả của sự xen phủ trục. Obitan phản liên kết là obitan σ* (gọi là xichma sao). Mật độ electron của MO liên kết tập trung ở giữa hai hạt nhân, làm cho các thuỳ sau của obitan này rất bé.

Bên cạnh việc xen phủ trục, hai obitan p còn có thể xen phủ bên (cạnh với cạnh, hình 1.13). Liên kết được hình thành do xen phủ bên của các AO p được gọi là liên kết pi (π). Xen phủ bên của 2 AO cùng pha tạo ra obitan liên kết π, còn nếu hai obitan nguyên tử khác pha sẽ tạo ra obitan phản liên kết π*. Mật độ electron tối đa của obitan liên kết π nằm ở hai phía của trục giữa các hạt nhân.

Các nhà hóa học hữu cơ nhận thấy rằng, các thông tin nhận được từ thuyết MO, trong đó các electron hóa trị chiếm các MO liên kết và phản liên kết, không phải bao giờ cũng mang lại lợi ích tối đa về liên kết cộng hóa trị. Mô hình liên kết hóa trị kết hợp các obitan nguyên tử với quan niệm của Liuyt về phân chia cặp electron thì về thực chất là mô hình cặp electron trong liên kết cộng hóa trị. Bằng cách đưa thêm một nguyên lí thứ ba - nguyên lí làm giảm tối thiểu lực đẩy electron - đã đưa đến mô hình sự đẩy của cặp electron lớp vỏ hóa trị (VSEPR, viết tắt của Valence Shell Electron Pair Refulsion). Theo mô hình này, các electron xung quanh một nguyên tử được sắp xếp càng xa nhau càng tốt. Các nhà hóa học hữu cơ thường nghĩ rằng phản ứng hóa học là sự biến đổi trong một liên kết của

phân tử, mô hình VSEPR là cách dễ nhất để hình dung sự biến đổi hóa học. Mô hình này không thích hợp cho phân tử ở các trạng thái kích thích vì nó không áp dụng được cho các obitan phản liên kết (một phân tử ở trạng thái kích thích khi có ít nhất một electron không nằm ở mức năng lượng thấp nhất có thể).



Hình 1.13 Xen phủ bên của hai obitan p song song tạo thành obitan liên kết π và obitan phản liên kết π*

d) Liên kết trong metan và etan. Liên kết đơn

Chúng ta bắt đầu bàn về liên kết trong các hợp chất hữu cơ bằng việc khảo sát liên kết trong metan, hợp chất chỉ chứa một nguyên tử cacbon. Sau đó sẽ khảo sát liên kết trong etan (hợp chất có liên kết đơn C – C), etilen (hợp chất có liên kết đôi C = C) và axetilen (hợp chất có liên kết ba C ≡ C).

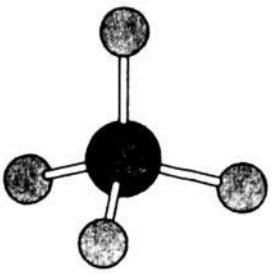
Tiếp theo ta sẽ khảo sát các liên kết hình thành bởi các nguyên tử khác cacbon như : oxi, nitơ, lưu huỳnh.

Chúng ta sẽ thấy rằng sự hiểu biết về phân bố electron trong các nguyên tử tạo thành phân tử, cùng sự hiểu biết về góc liên kết, giúp chúng ta xác định được các kiểu obitan tham gia hình thành liên kết.

d_1) Liên kết trong metan

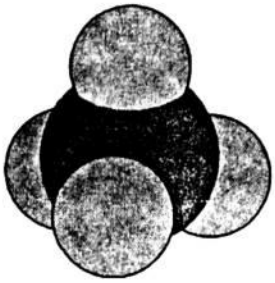
Metan có bốn liên kết cộng hóa trị C – H. Vì cả bốn liên kết có cùng độ dài và các góc liên kết đều bằng nhau ($109,5^{o}$), ta có thể kết luận bốn liên kết trong metan là như nhau.

Metan được biểu diễn bằng ba cách khác nhau : mô hình khối cầu và thanh nối, mô hình khối cầu đặc và công thức nét chấm nét đậm.



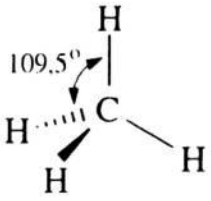
Metan

Mô hình khối cầu và thanh nối



Metan

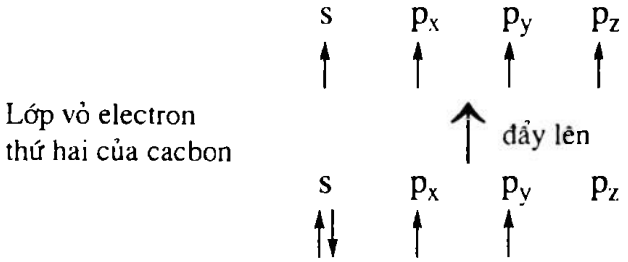
Mô hình khối cầu đặc



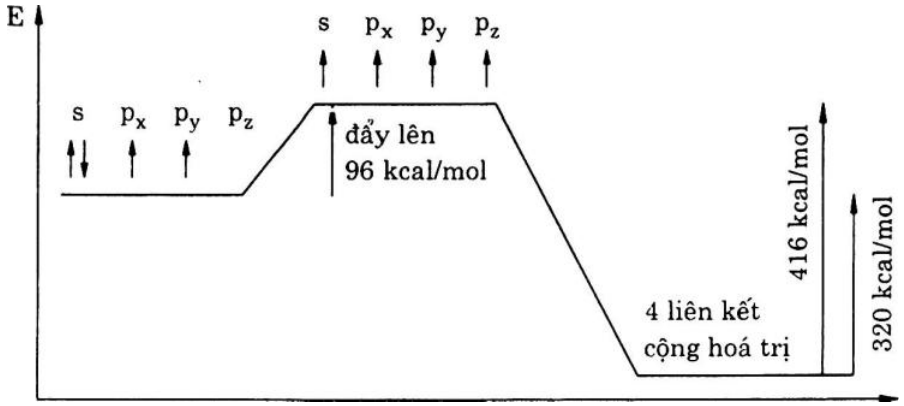
Metan

Công thức nét chấm nét đậm

Mới đầu, ta có thể ngạc nhiên vì sao cacbon lại có thể tạo thành bốn liên kết cộng hóa trị. Ở trạng thái cơ bản, cacbon chỉ có hai electron không ghép đôi, cho nên có thể cho rằng nó chỉ tạo được hai liên kết cộng hóa trị mà thôi. Tuy nhiên, nếu cacbon chỉ có hai liên kết cộng hóa trị thì không hoàn thành bát tử. Để tạo được bốn liên kết cộng hóa trị và hoàn thành bát tử, cacbon cần đẩy một electron từ obitan 2s lên obitan 2p còn trống, kết quả là có được bốn electron không ghép đôi trong cấu hình electron mới, và bốn liên kết cộng hóa trị có thể được hình thành.



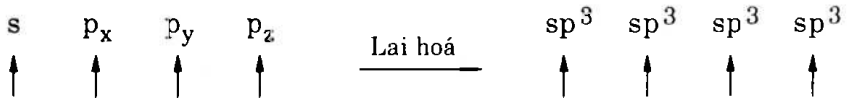
Một obitan p có năng lượng cao hơn một obitan s, do đó để đẩy electron từ obitan s lên obitan p cần tiêu tốn năng lượng. Có thể tính được năng lượng đó là 96 kcal/mol. Năng lượng phân li liên kết C–H là 104 kcal/mol, vì vậy khi hình thành bốn liên kết C–H sẽ giải phóng ra 4 × 104 = 416 kcal/mol. Có nghĩa là chúng ta được lợi 416 – 96 = 320 kcal/mol năng lượng. Trong trường hợp nếu electron không nhảy từ s lên p thì chỉ có 2 liên kết C–H được tạo thành, năng lượng được giải phóng ra là 2 × 104 = 208 kcal/mol. So sánh hai con số 320 và 208 ta thấy việc đẩy electron từ obitan s lên p lợi được hơn 100 kcal/mol năng lượng (hình 1.14).



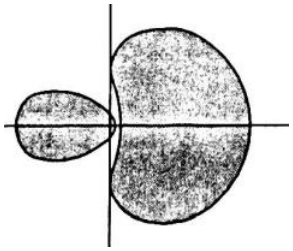
Hình 1.14 Do kết quả đẩy electron lên, cacbon hình thành bốn liên kết cộng hóa trị với sự giải phóng 416 kcal/mol năng lượng. Nếu không đẩy electron lên, cacbon chỉ có thể hình thành hai liên kết cộng hóa trị với sự giải phóng 208 kcal/mol năng lượng. Vì cần phải tiêu tốn 96 kcal/mol để đẩy electron lên, cho nên sự lợi về năng lượng là hơn 100 kcal/mol.

Như vậy, mặc dù việc đẩy electron từ s lên p phải tiêu tốn năng lượng nhưng do việc hình thành thêm hai liên kết mới ta vẫn lợi về mặt năng lượng.

Nếu cacbon dùng một obitan s và ba obitan p để hình thành liên kết thì liên kết với obitan s sẽ khác với ba liên kết với obitan p. Làm sao giải thích được sự giống nhau của 4 liên kết ? Đó là do cacbon đã sử dụng các obitan lai hoá. Obitan lai hóa là obitan tổ hợp. Khái niệm này được Paulinh đưa ra đầu năm 1931. Nếu một obitan s và ba obitan p trộn lẫn để tạo ra 4 obitan lai hóa giống nhau thì mỗi obitan lai hóa thu được sẽ là 1/4 s và 3/4 p. Mỗi obitan như vậy được gọi là obitan nguyên tử lai hóa sp^3. Cần nhớ rằng sự lai hóa khác sự xen phủ ở chỗ nó xảy ra giữa các obitan khác nhau trong cùng một nguyên tử, còn sự xen phủ xảy ra giữa các obitan của các nguyên tử khác nhau. Bốn obitan sp^3 là suy biến, nghĩa là có cùng năng lượng.

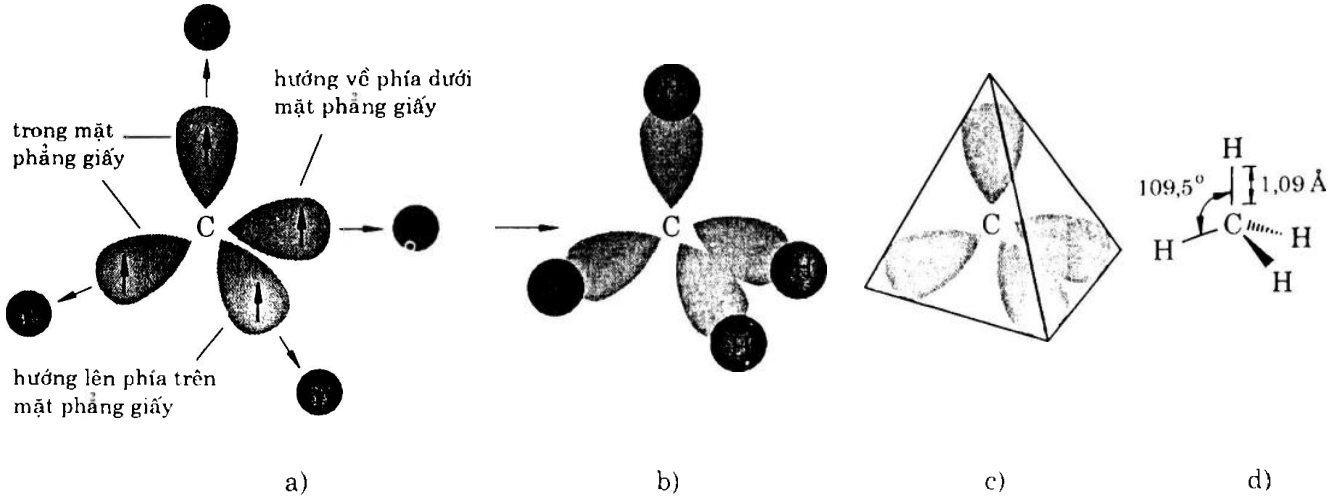


Vì obitan sp^3 có 25% đặc trưng s và 75% đặc trưng p nên hình dạng của nó là hỗn hợp của cả hai dạng s và p (hình 1.15). Nó có hai thùy tương tự obitan p, nhưng hai thuỳ có kích thước khác nhau vì obitan sp^3 có một phần dạng hình cầu của obitan s, có nghĩa là mật độ electron trong thuỳ này lớn hơn trong thuỳ kia.



Hình 1.15 Obitan lai hóa sp^3, nó có 25% đặc trưng s và 75% đặc trưng p. Thuỳ lớn được sử dụng để hình thành liên kết cộng hóa trị.

Bốn obitan sp^3 tự sắp xếp trong không gian sao cho chúng ở xa nhau nhất (hình 1.16). Đó là do các electron đẩy lẫn nhau.



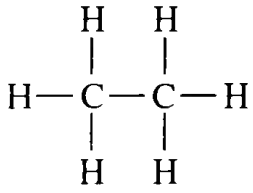
Hình 1.16 (a) Thuỳ lớn của obitan sp^3 được dùng để tạo liên kết cộng hóa trị.
(b) Hình ảnh metan thể hiện sự xen phủ obitan sp^3 của cacbon với obitan s của hiđro.
(c) Bốn obitan sp^3 định hướng về các đỉnh của tứ diện tạo ra góc liên kết bằng 109,5°.
(d) Công thức nét chấm nét đậm của metan

Kết quả là bốn obitan sp^3 hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều, mỗi hình tháp có bốn mặt, mỗi mặt là một tam giác đều. Mỗi liên kết C – H trong metan là kết quả xen phủ một obitan s của hiđro và một obitan sp^3 của cacbon (hình 1.16b). Bây giờ chúng ta hiểu tại sao bốn liên kết C – H trong metan là giống nhau. Góc giữa hai liên kết bất kì của metan là 109,5°. Góc liên kết này được gọi là **góc liên kết tứ diện.**

Việc các liên kết cộng hóa trị sắp xếp trong không gian để làm giảm sự đẩy lẫn nhau giải thích tại sao hình học của phân tử phụ thuộc vào bản chất của liên kết trong phân tử. Nguyên tử cacbon trong metan tạo ra các liên kết sử dụng 4 obitan lai hóa sp^3 tương đương nhau được gọi là **cacbon tứ diện**.

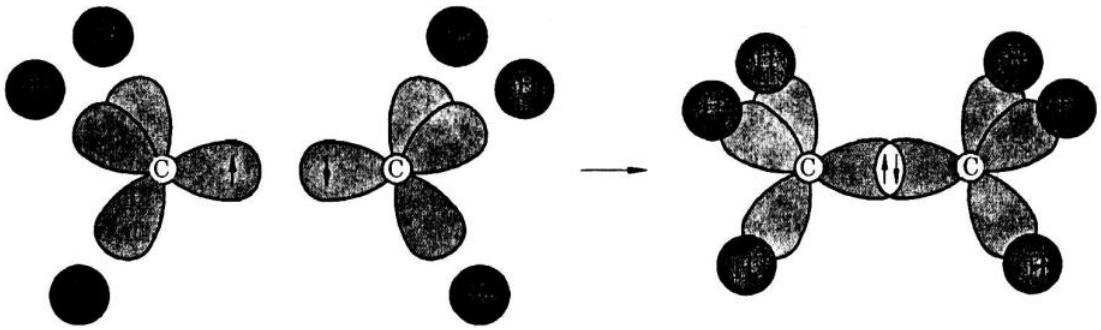
d_2) Liên kết trong etan

Hai cacbon trong etan là cacbon tứ diện. Mỗi cacbon này dùng 4 obitan sp^3 để hình thành 4 liên kết cộng hóa trị.



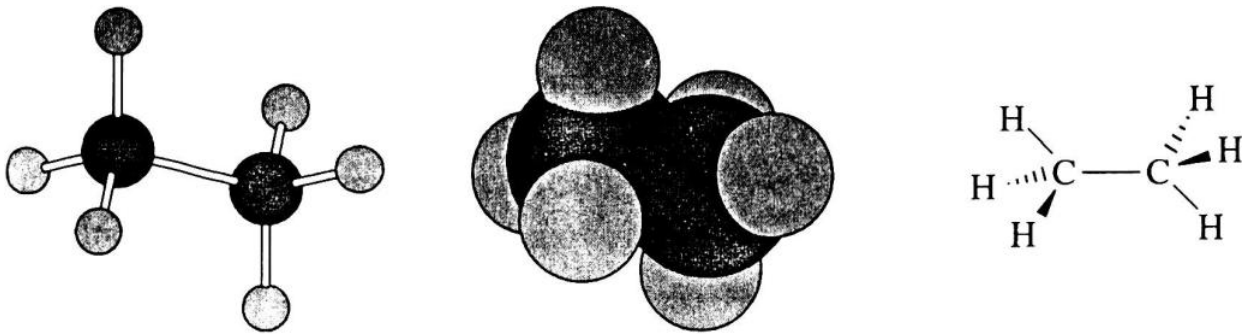
Etan

Một obitan sp^3 của một cacbon xen phủ với obitan sp^3 của cacbon kia tạo thành liên kết C – C. Ba obitan sp^3 còn lại của mỗi cacbon xen phủ với obitan s của hiđro tạo thành các liên kết C-H. Như vậy, liên kết C – C là kết quả của sự xen phủ sp^3-sp^3, liên kết C – H là kết quả xen phủ sp^3-s (hình 1.17).



Hình 1.17 Hình vẽ mô tả sự tạo thành obitan phân tử của etan

Liên kết C – H trong etan yếu hơn một ít (98 kcal/mol) so với liên kết C – H trong metan (104 kcal/mol). Mỗi góc liên kết trong etan gần với góc tứ diện (109,5°) và độ dài liên kết C – C là 1,54 Å.



Tất cả các liên kết trong metan và etan là liên kết xichma (σ) vì chúng được hình thành do xen phủ trục các obitan nguyên tử (tất cả các liên kết đơn trong hợp chất hữu cơ là liên kết σ).

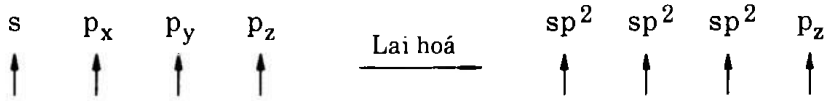
e) Liên kết trong etilen. Liên kết đôi

Mỗi nguyên tử cacbon trong etilen hình thành bốn liên kết nhưng chỉ liên kết với ba nguyên tử.

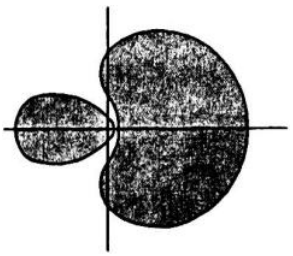
$$H_2C = CH_2$$

Etilen

Để liên kết với ba nguyên tử, mỗi cacbon tổ hợp ba obitan. Vì có ba obitan tham gia lai hoá, gồm một obitan s và hai obitan p nên nhận được ba obitan lai hóa (hình 1.18). Những obitan lai hóa này được gọi là obitan sp^2. Sau khi lai hóa mỗi nguyên tử cacbon có ba obitan sp^2 suy biến và một obitan p.

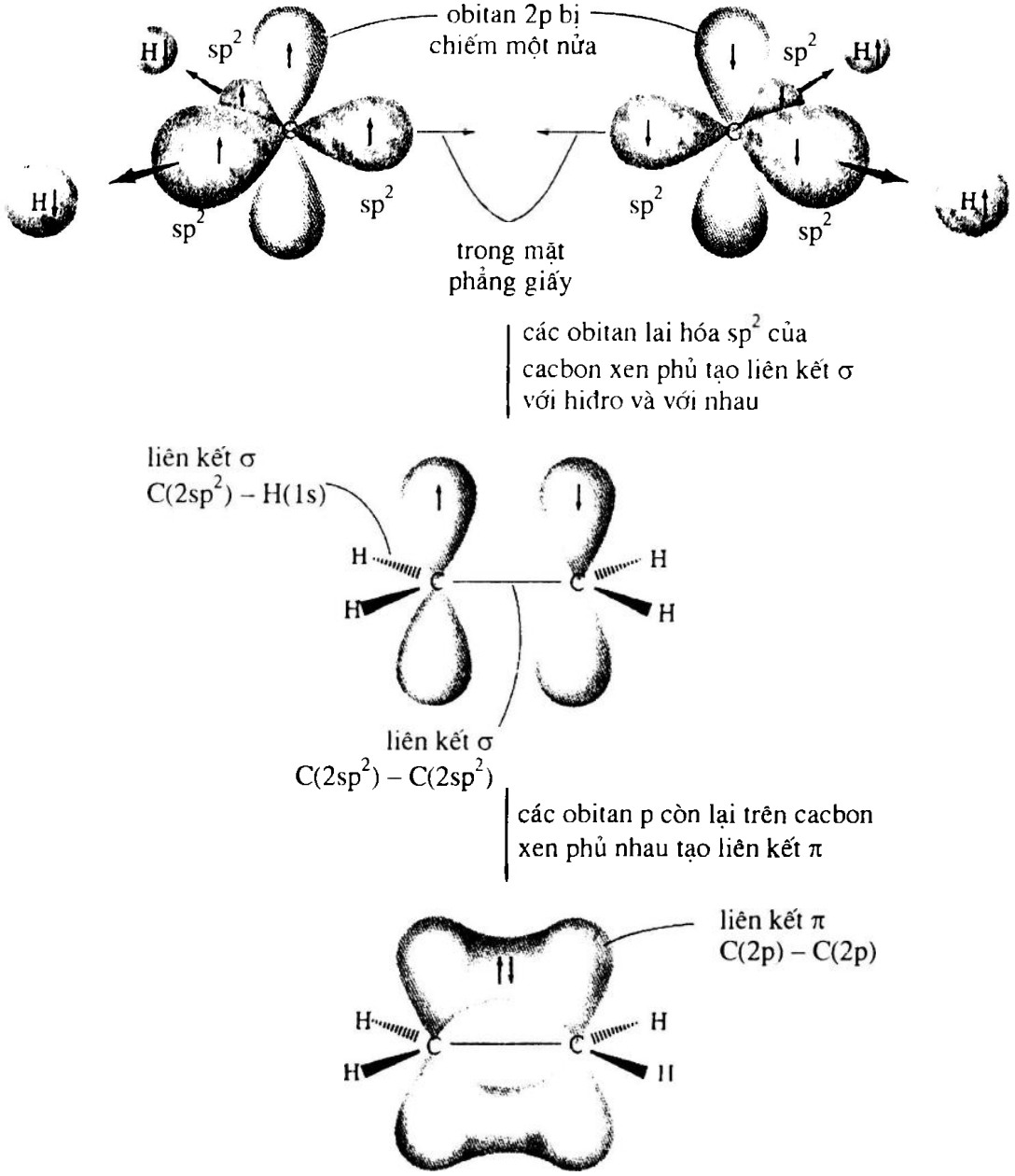


Mỗi cacbon dùng ba obitan sp^2 để liên kết với hai hiđro và một cacbon. Các liên kết C – H hình thành do xen phủ một obitan sp^2 của cacbon và một obitan s của hiđro. Một trong các liên kết cacbon-cacbon trong etilen hình thành do xen phủ một obitan sp^2 của một cacbon với một obitan sp^2 của cacbon kia ; đó là liên kết xichma (σ) vì được hình thành do xen phủ trục (hình 1.19). Tuy nhiên giữa hai cacbon trong etilen có hai liên kết. Đó gọi là liên kết đôi. Hai liên kết này không giống nhau. Liên kết cacbon-cacbon thứ hai hình thành do xen phủ bên hai obitan p không lai hóa (hình 1.19) và do đó tạo thành liên kết π. Tất cả các liên kết C – H đều là liên kết σ.



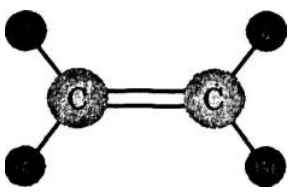
Hình 1.18 Obitan lai hóa sp^2, nó có 33,3% đặc trưng s và 66,67% đặc trưng p. Thuỳ lớn được dùng để tạo liên kết công hóa trị.

Để có thể xa nhau tối đa, ba obitan sp^2 nằm trên một mặt phẳng hướng về ba đỉnh của một tam giác đều với hạt nhân cacbon ở trung tâm (được gọi là lai hóa tam giác), các góc liên kết gần với 120°, nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 được gọi là cacbon tam giác. Obitan p không lai hóa nằm thẳng góc với tam giác tạo bởi các liên kết sp^2. Hai obitan p xen phủ tạo thành liên kết π phải song song với nhau để đảm bảo sự xen phủ cực đại. Điều này làm cho hai tam giác của hai nguyên tử cacbon nằm trên cùng một mặt phẳng, có nghĩa là tất cả 6 nguyên tử trong etilen nằm cùng mặt phẳng, còn các electron trong các obitan p nằm trong thể tích không gian ở phía trên và phía dưới mặt phẳng này.

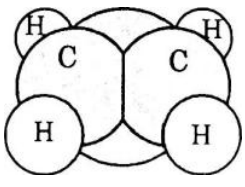


Hình 1.19 Liên kết đôi cacbon-cacbon trong etilen gồm có liên kết σ và liên kết π. Liên kết σ là do kết quả của sự xen phủ trục các obitan lai hóa sp^2, còn liên kết π là do sự xen phủ bên của các obitan 2p.

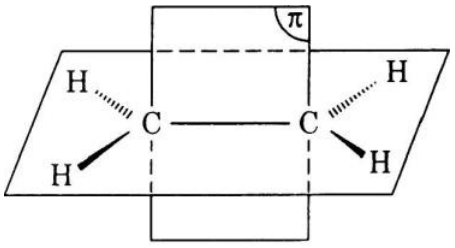
Cả hai liên kết trong liên kết đôi của etilen đều góp phần làm bền phân tử. Trong liên kết đôi C = C bốn electron giữ các nguyên tử cacbon với nhau, trong khi đó ở liên kết đơn C – C chỉ có hai electron giữ các nguyên tử. Điều này có nghĩa là liên kết đôi C = C bền hơn (152 kcal/mol) và ngắn hơn (133 pm) so với liên kết đơn C – C (88 kcal/mol và 154 pm).



Mô hình khối cầu – thanh nối



Mô hình khối cầu đặc



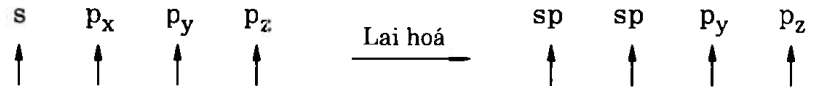
Công thức nét chấm – nét đậm

f) Liên kết trong axetilen. Liên kết ba

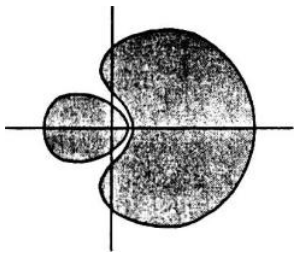
Mỗi nguyên tử cacbon trong axetilen liên kết với hai nguyên tử, một là hiđro và hai là cacbon kia.

$$HC \equiv CH \quad \text{(Axetilen)}$$

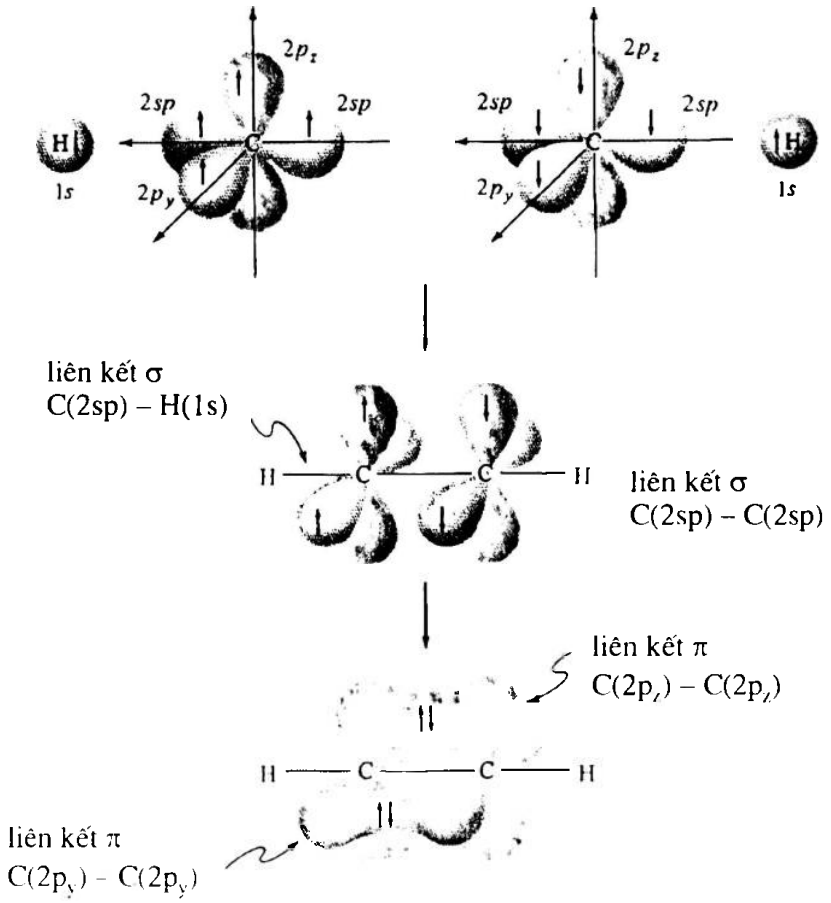
Vì mỗi cacbon chỉ hình thành liên kết cộng hóa trị với hai nguyên tử nên chỉ có hai obitan (s và p) được lai hóa (hình 1.20) và hai obitan lai hóa sp suy biến được hình thành. Vì vậy mỗi nguyên tử cacbon trong axetilen có hai obitan lai hóa sp và hai obitan p không lai hóa.



Một obitan sp của một cacbon trong axetilen xen phủ với một obitan sp của cacbon kia để tạo thành liên kết σ C–C. Obitan sp còn lại của mỗi cacbon xen phủ với obitan s của hiđro để tạo thành liên kết C–H (hình 1.21). Để giảm tối thiểu lực đẩy electron, hai obitan sp tạo thành 1 góc 180°.



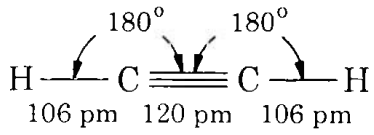
Hình 1.20 Obitan lai hóa sp, nó có 50% đặc trưng s và 50% đặc trưng p. Thuỳ lớn được dùng để tạo liên kết công hóa trị. Chú ý rằng trong obitan lai hóa sp, phần trăm đặc trưng s tăng lên còn phần trăm đặc trưng p giảm xuống, do đó obitan này giống s hơn là giống p.



Hình 1.21 Liên kết ba cacbon-cacbon trong phân tử axetilen gồm một liên kết σ và hai liên kết π

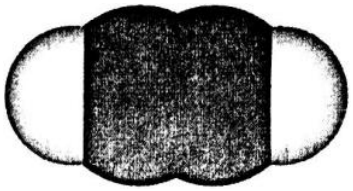
Mỗi obitan p không lai hóa của cacbon này xen phủ với obitan p song song của cacbon kia tạo thành liên kết π. Có hai liên kết π. Kết quả thu được liên kết ba, gồm một liên kết σ và hai liên kết π.

Vì hai nguyên tử cacbon trong liên kết ba được giữ bởi 6 electron nên liên kết ba bền hơn (200 kcal/mol) và ngắn hơn (1,0 Å) so với liên kết đôi.



a)

Công thức cấu trúc của axetilen



b)

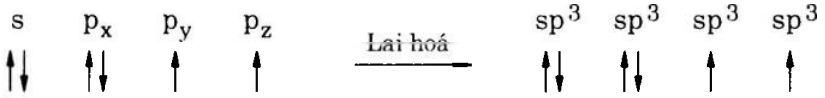
Mô hình khối cầu đặc

Không phải mọi nguyên tử cacbon đều tạo thành 4 liên kết. Một nguyên tử cacbon hoặc mang một điện tích dương hoặc một điện tích âm hoặc một electron không ghép đôi thì chỉ tạo thành ba liên kết. Đó là cacbocation, cacbanion và gốc tự do sẽ được đề cập đến ở mục 1.7.4.

g) Liên kết trong nước

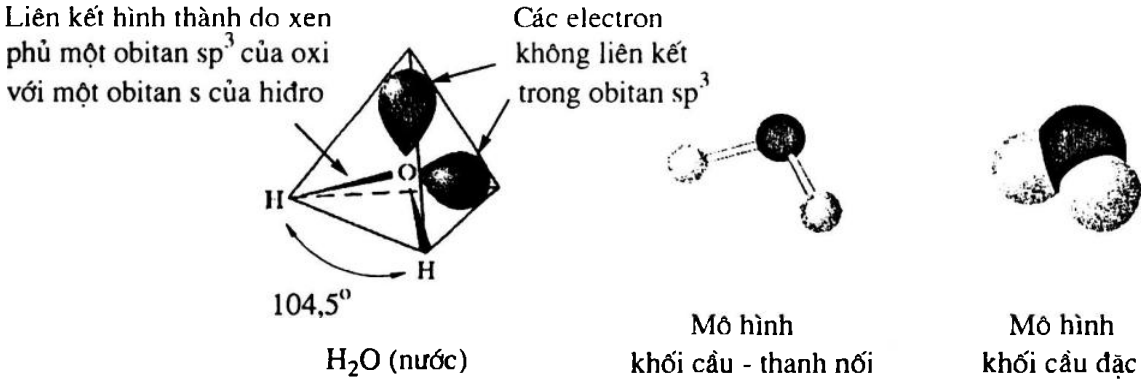
Nguyên tử oxi của nước (H_2O) tạo ra hai liên kết cộng hóa trị. Vì oxi có hai electron không ghép đôi ở trạng thái electron cơ bản (bảng 1.4), nó không cần phải đẩy một electron lên để có đủ số liên kết cộng hóa trị cần thiết. Nhưng sự đơn giản này cũng nảy sinh vấn đề. Oxi có hai cặp electron không liên kết. Hai cặp này giống nhau về mặt hóa học, nghĩa là chúng phải ở trong các obitan giống nhau. Trạng thái electron cơ bản của oxi cho thấy một trong hai cặp đó chiếm obitan s, còn cặp kia chiếm obitan p. Nhưng điều này lại làm cho hai electron không giống nhau. Hơn nữa, nếu oxi sử dụng các obitan p để tạo thành hai liên kết cộng hóa trị như được dự đoán từ cấu hình electron cơ bản, thì hai liên kết O – H phải tạo thành góc 90° và hai obitan p thẳng góc với nhau. Nhưng thực nghiệm cho thấy, góc hóa trị của nước là 104,5°. Để giải thích điều này người ta buộc phải giả thiết, cũng giống như cacbon, oxi dùng các obitan lai hóa để tạo ra các liên kết cộng hóa trị. Obitan s và ba obitan p lai hóa tạo thành bốn obitan sp^3.

Lớp vỏ electron thứ hai của oxi



Mỗi liên kết O – H được hình thành do xen phủ một obitan sp^3 của oxi và một obitan s của hiđro. Hai cặp eletron không liên kết chiếm hai obitan sp^3 còn lại.

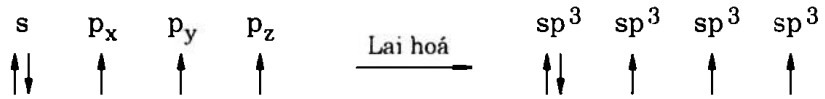
Góc hóa trị của nước (104,5°) nhỏ hơn góc tứ diện(109,5°) trong metan. Điều này có lẽ là do cặp electron không liên kết chỉ đính với một hạt nhân (oxi) nên phình rộng ra, chiếm nhiều không gian hơn. Cả hai cặp electron không liên kết đều phình ra, đẩy các liên kết O – H lại gần nhau, kết quả là làm cho góc liên kết trong nước giảm.



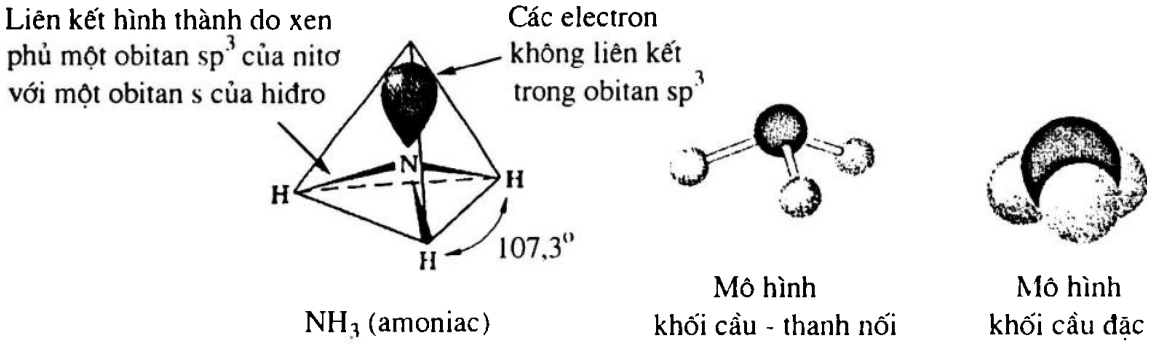
h) Liên kết trong amoniac và trong ion amoni

Thực nghiệm cho thấy góc liên kết trong NH_3 là 107,3°. Góc liên kết chỉ ra rằng nitơ cũng dùng các obitan lai hóa khi hình thành liên kết cộng hóa trị. Cũng giống như cacbon và oxi, một obitan s và ba obitan p của lớp vỏ thứ hai của nitơ lai hóa để tạo thành bốn obitan sp^3 suy biến

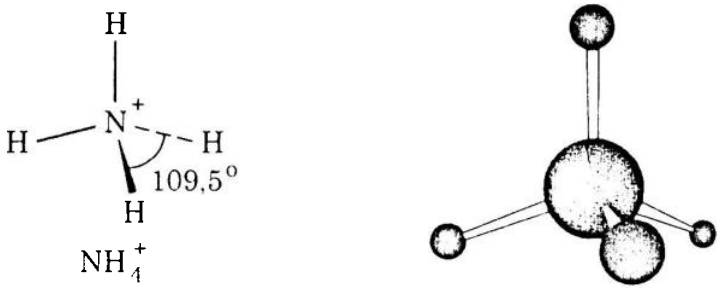
Lớp vỏ electron thứ hai của nitơ :



Liên kết cộng hóa trị N – H trong NH_3 tạo thành do xen phủ một obitan sp^3 của nitơ với obitan s của hiđro. Cặp electron không liên kết duy nhất chiếm một obitan sp^3. Góc liên kết (107,3°) nhỏ hơn góc tứ diện (109,5°), bởi vì cặp electron không liên kết chiếm nhiều không gian hơn electron liên kết. Nhưng góc liên kết của NH_3 lớn hơn góc liên kết của H_2O, vì NH_3 chỉ có một cặp electron không liên kết, còn H_2O có hai cặp như vậy.



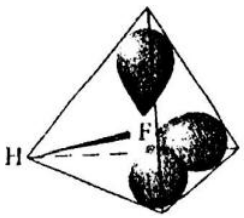
Vì ion amoni (NH_4^+) có bốn liên kết N – H giống nhau và không có cặp electron không liên kết, nên góc hóa trị là 109,5°.



Các góc liên kết trong phân tử xác định kiểu lai hoá. Mặc dầu nitơ trong NH_3 và oxi trong H_2O được mô tả khi sử dụng sự lai hóa sp^3, đó chỉ là một sự gần đúng, vì các góc liên kết không đúng bằng 109,5°. Các obitan sp^3 thuần khiết tạo góc liên kết đúng bằng 109,5°. Việc góc H – N – H trong NH_3 và H – O – H trong H_2O nhỏ hơn 109,5° có nghĩa là các obitan có nhiều tính chất p hơn so với obitan sp^3 thuần khiết. Các giá trị về góc hóa trị (mục 1.5.5.b) cho thấy khi tính chất p tăng lên, trong một obitan lai hóa thì góc liên kết giảm. Đó là vì các electron không liên kết có một tỷ lệ obitan s cao hơn so với các electron liên kết. Thực ra, nitơ sử dụng các obitan $sp^{3,3}$ để hình thành liên kết N – H trong NH_3, và oxi sử dụng các obitan $sp^{4,5}$ để hình thành liên kết O – H trong H_2O. Lưu ý rằng oxi với hai cặp electron không liên kết có nhiều tính chất p hơn trong các obitan liên kết so với nitơ chỉ có một cặp electron không liên kết trong các obitan liên kết.

i) Liên kết trong hiđro halogenua

Flo dùng obitan nào để hình thành liên kết cộng hóa trị H – F ? Ta biết rằng ba cặp electron không liên kết của nguyên tử F trong H – F là giống nhau, có nghĩa là chúng có các obitan giống nhau.



HF (hiđro florua)

Mô hình
khối cầu - thanh nối

Mô hình
khối cầu đặc

Chúng ta dùng góc liên kết để xác định sự lai hóa của các obitan mà oxi và nitơ dùng để tạo liên kết. Nhưng trong HF không có góc liên kết vì chỉ có một liên kết, làm thế nào để xác định sự lai hóa của obitan mà halogen dùng để tạo ra liên kết cộng hóa trị ? Câu trả lời không dễ dàng. Tuy vậy, vì flo có ba cặp electron không liên kết và những cặp này mang nhiều tính chất s, ta có thể giả thiết rằng flo dùng một obitan p hầu như thuần khiết để tạo liên kết H – F.

Để tạo liên kết, flo sử dụng obitan p của lớp vỏ electron thứ hai, trong khi clo, một halogen khác, sử dụng obitan p của lớp vỏ electron thứ ba. Vì khoảng cách trung bình từ hạt nhân đến lớp thứ ba lớn hơn so với đến lớp thứ hai, do đó liên kết hiđro-halogen sẽ dài hơn và yếu hơn, khi tăng khối lượng nguyên tử của halogen (bảng 1.7).

Bảng 1.7 Độ dài liên kết hiđro–halogen và năng lượng liên kết

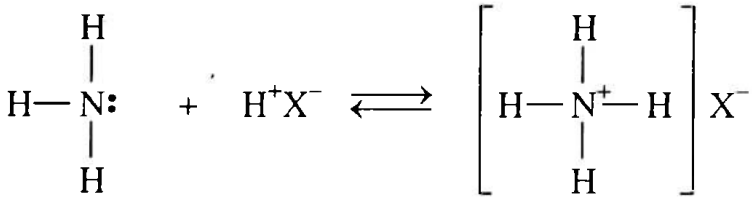
Hiđro halogenua	Độ dài liên kết (pm)	Năng lượng liên kết	
		kcal/mol	kJ/mol
H – F	91	136	568
H – Cl	127	103	431
H – Br	141	88	366
H – I	160	71	297

k) Liên kết cho nhận

Các nguyên tử nitơ, oxi, lưu huỳnh và photpho khi hình thành liên kết cộng hóa trị không sử dụng tất cả các electron hóa trị ở ngoài. Trên các obitan lai hóa hoặc không lai hóa của chúng có chứa một hoặc nhiều cặp electron không phân chia. Cặp electron của obitan đầy của dị tử (chất cho electron) tương tác với obitan trống của nguyên tử thiếu hụt electron (chất nhận electron) tạo thành liên kết cộng hóa trị mới.

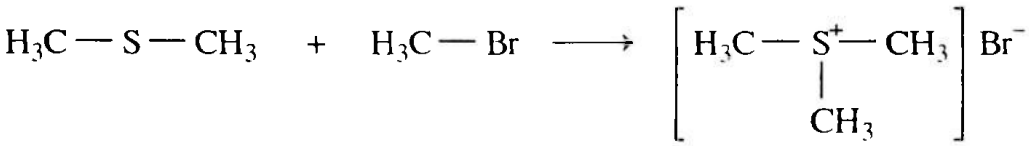
Liên kết cho nhận, hay liên kết phối trí là liên kết cộng hóa trị được hình thành nhờ cặp electron của một nguyên tử.

Thí dụ liên kết cho nhận được hình thành khi amin tương tác với proton của axit, trong đó hai electron của nguyên tử cho thuộc về cả hai nguyên tử liên kết ở mức độ như nhau. Kết quả là nguyên tử cho mang điện tích dương. Liên kết cộng hóa trị mới được hình thành, thí dụ trong ion ankylamoni, chỉ khác các liên kết khác ở cách hình thành còn nó giống hệt các liên kết N – H khác.



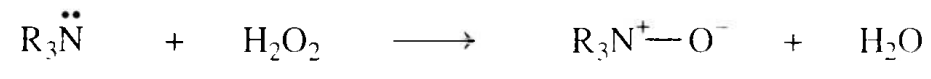
Amin bậc 1 Muối ankylamoni

Muối "oni" cũng được hình thành khi chất cho cặp electron là oxi, lưu huỳnh, photpho. Vai trò cation không chỉ là proton, mà có thể là cacbocation hoặc ngay cả nguyên tử cacbon thiếu hụt electron như được minh hoạ qua phản ứng dưới đây. Sự hình thành liên kết C – S theo cơ chế cho nhận không khác biệt với các liên kết cộng hóa trị C – S khác :



Đimetyl sunfua Trimetylsunfoni bromua

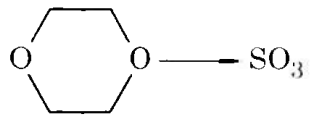
Một biến dạng của liên kết cho nhận là **liên kết bán cực**. Trong trường hợp này liên kết cho nhận được hình thành với nguyên tử trung hoà, mà để hoàn thành lớp vỏ hóa trị ngoài thiếu đi một cặp electron. Thí dụ liên kết trong các N-oxit khi cho amin tác dụng với hiđropeoxit. Nguyên tử N nhường cặp electron của mình để hình thành liên kết với nguyên tử O. Kết quả là có sự phân bố lại mật độ electron trong liên kết cộng hóa trị và xuất hiện các điện tích trái dấu :



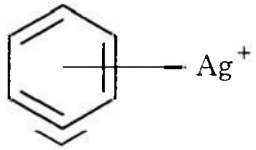
Amin bậc 3 N-oxit của amin bậc 3

Liên kết bán cực là sự kết hợp giữa liên kết cộng hóa trị và liên kết ion. Đặc điểm của liên kết bán cực là sự có mặt của các điện tích trái dấu trên các nguyên tử liên kết cộng hóa trị.

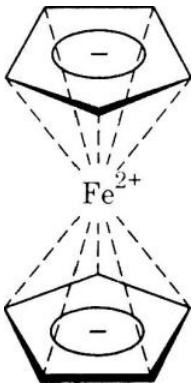
Liên kết trong phức chất cũng thuộc kiểu liên kết cho nhận. Chất cho cặp electron có thể là dị nguyên tử có cặp electron không phân chia (cho electron n) hoặc là các electron của liên kết π biệt lập hoặc hệ liên kết π (cho electron π). Chất nhận có thể là các ion kim loại (có các obitan trống), các phân tử I_2, Br_2 (do mở rộng lớp vỏ electron hóa trị), các hệ π thiếu hụt electron (các hợp chất, trong đó liên kết π, hoặc liên kết π bị giảm mật độ electron do ảnh hưởng nhận của các nhóm thế). Thí dụ các phức đioxan-lưu huỳnh trioxit, benzen-ion bạc. Trường hợp đặc biệt là **metaloxen**-phức π của ion xiclopentađien thơm với các ion kim loại chuyển tiếp (Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Trong feroxen tương tác của hai vòng của các ion xiclopentađien với ion sắt thực hiện bằng cách xen phủ các vòng π - MO liên kết có mật độ electron cao với AO 3d của ion Fe^{3+}.



Đioxan-lưu huỳnh trioxit



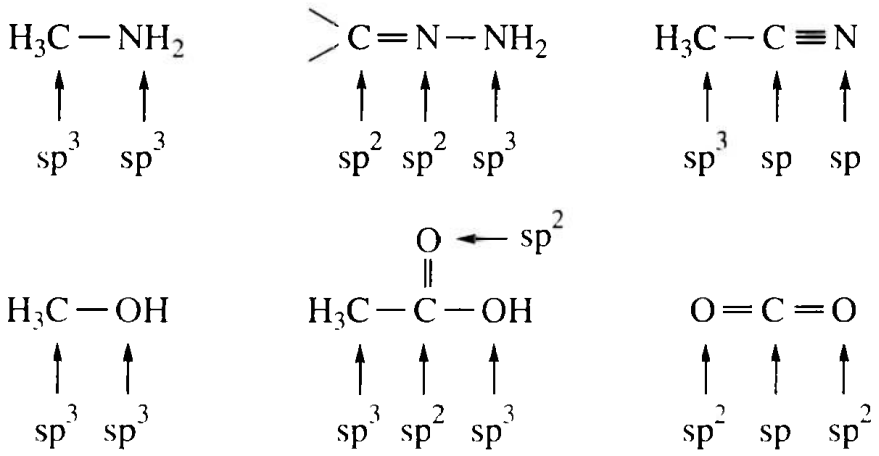
Benzen-ion bạc



Feroxen

1.5.5 Tính chất của liên kết cộng hóa trị

Tất cả các liên kết đơn là liên kết σ. Tất cả các liên kết đôi gồm một liên kết σ và một liên kết π. Tất cả các liên kết ba gồm một liên kết σ và hai liên kết π. Sự lai hóa của các nguyên tử C, O, N có thể được xác định bằng số liên kết π được tạo thành. Nếu không có liên kết π, đó là lai hóa sp^3, nếu có một liên kết π, đó là lai hóa sp^2 ; nếu có hai liên kết π, đó là lai hóa sp. (ngoại lệ là cacbocation và gốc cacbon là lai hóa sp^2).



Tính chất của liên kết cộng hóa trị thể hiện qua các đặc trưng định lượng về độ dài, về năng lượng, độ phân cực, v.v...

a) Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai hạt nhân của các nguyên tử liên kết. Phương pháp chủ yếu để xác định độ dài và góc liên kết là phương pháp phân tích cấu trúc rơnghen, phương pháp phổ vi sóng v.v...

Nguyên tử trong phân tử dao động ở khoảng cách tối ưu - độ dài cân bằng của liên kết ứng với năng lượng cực tiểu của hệ hai hạt nhân. Vì vậy khoảng cách đo được là giá trị trung bình. Độ dài liên kết phụ thuộc vào bản chất liên kết. Liên kết có bản chất như nhau giữa hai nguyên tử như nhau trong các hợp chất khác nhau có giá trị gần như không đổi, nghĩa là tính chất của các liên kết riêng biệt, một cách gần đúng không phụ thuộc vào phần còn lại của phân tử. Khoảng cách giữa các nguyên tử đối với một số dạng liên kết quan trọng và thường gặp được trình bày ở bảng 1.8.

Bảng 1.8 Các đặc trưng cơ bản của các liên kết cộng hóa trị (giá trị trung bình)

Liên kết	Kiểu lai hóa của cacbon	Năng lượng (kJ/mol)	Độ dài (nm)	Momen lưỡng cực (D)
C – C	sp^3	348	0,154	0
C = C	sp^2	620	0,134	0
C ≡ C	sp	814	0,120	0
C – H	sp^3	414	0,110	0,30
C – H	sp^2	435	0,107	0,40
C – O	sp^3	344	0,143	0,86
C = O	sp^2	708	0,121	2,40
C – N	sp^3	293	0,147	0,45
C = N	sp^2	598	0,128	1,40
C ≡ N	sp	854	0,116	3,60
C – F	sp^3	451	0,140	1,39
C – Cl	sp^3	331	0,176	1,47
C – Br	sp^3	277	0,194	1,42
C – I	sp^3	239	0,213	1,25
C – S	sp^3	260	0,181	0,80
O – H		460	0,096	1,51
N – H		390	0,101	1,31
S – H		348	0,130	0,70

Độ dài liên kết có cacbon tham gia phụ thuộc trạng thái lai hóa của cacbon. Liên kết đơn C – C có khuynh hướng giảm độ dài khi tăng phần của đặc trưng s trong obitan lai hoá. Thí dụ độ dài liên kết $C_{sp^3} - C_{sp^3}$, $C_{sp^3} - C_{sp^2}$, $C_{sp^3} - C_{sp}$ tương ứng bằng 0,154 ; 0,150 và 0,146 nm. Quy luật tương tự cũng tìm thấy ở liên kết C–H : $C_{sp^3} - H > C_{sp^2} - H > C_{sp} - H$ (tương ứng 0,110 ; 0,107 ; 0,106 nm). Khi tăng độ bội của liên kết thì độ dài giảm. Các liên kết đôi C = C, C = O, C = N ngắn hơn các liên kết đơn tương ứng, còn các liên kết ba C ≡ C, C ≡ N ngắn hơn các liên kết đôi tương ứng.

Một nửa độ dài liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử giống nhau trong phân tử được gọi là bán kính cộng hóa trị. Trong trường hợp liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử khác nhau, nếu xác định được độ dài liên kết và bán kính của một nguyên tử ta có thể tính được bán kính của nguyên tử thứ hai : độ dài liên kết cộng hóa trị bằng tổng các bán kính cộng hóa trị của các nguyên tử liên kết. Trường hợp ngoại lệ là các liên kết phân cực mạnh : độ dài liên kết của chúng bé hơn tổng các bán kính cộng hóa trị.

Còn có một đặc trưng nữa cho khoảng cách giữa các nguyên tử, đó là bán kính Van đe Van, là thước đo về độ gần nhau giữa hai nguyên tử không liên kết cộng hóa trị với nhau. Bán kính Van đe Van bao giờ cũng lớn hơn bán kính cộng hóa trị (bảng 1.9). Sự hiểu biết bán kính này là quan trọng khi nghiên cứu tương tác giữa các phân tử.

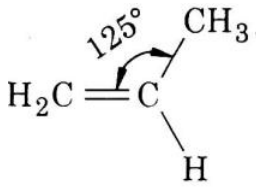
Bảng 1.9 Bán kính cộng hóa trị và bán kính Van đe Van của các nguyên tử và nhóm nguyên tử

Nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử	Bán kính cộng hóa trị, nm	Bán kính Van đe Van, nm
H	0,030 – 0,037	0,120
C_{sp^3}	0,077	
C_{sp^2}	0,067	0,180
C_{sp}	0,060	0,180
CH_2, CH_3		0,200
N	0,055 – 0,075	0,150 – 0,160
O	0,055 – 0,066	0,140 – 0,160
S	0,100	0,170 – 0,185
F	0,070	0,135
Cl	0,099	0,180
Br	0,114	0,195
I	0,136	0,215

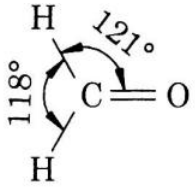
b) Góc hóa trị

Đó là góc giữa hai liên kết xuất phát từ một nguyên tử. Góc liên kết $\widehat{XCY}$ trong các hợp chất hữu cơ tương ứng với trạng thái lai hóa của nguyên tử cacbon và bằng 109,5 ;

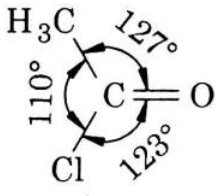
120 và 180° đối với trạng thái lai hóa sp^3, sp^2 và sp. Khi nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^3 liên kết với bốn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử giống nhau (thí dụ trong metan, tetraclometan, tetrametylmetan) thì góc hóa trị tương ứng với góc tứ diện lí tưởng. Nhưng cũng có nhiều trường hợp góc hóa trị khác với góc lí tưởng. Thí dụ trong propan, góc $\widehat{CCC}$ bằng 112,5° còn trong 2-brompropan $\widehat{CCBr}$ bằng 114,2°. Đối với nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 và sp liên kết với các nhóm thế không giống nhau người ta cũng thấy sự lệch khỏi các góc 120 và 180° tương ứng, đặc biệt trong trường hợp các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có độ âm điện khác nhau. Sự cản trở không gian cũng ảnh hưởng đến góc hóa trị. Dưới đây là góc hóa trị của các hợp chất chứa nguyên tử C lai hóa sp^2.



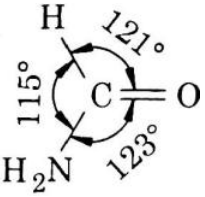
Propen



Fomanđehit



Axetyl clorua



Fomamit

c) Năng lượng liên kết

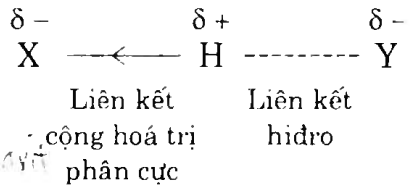
Đó là năng lượng cần tiêu tốn để phá vỡ liên kết giữa hai nguyên tử, hoặc cũng là năng lượng giải phóng ra khi tạo thành liên kết. Năng lượng liên kết có thể được xác định bằng các phương pháp quang phổ hoặc nhiệt động học. Năng lượng liên kết là thước đo độ bền liên kết : năng lượng càng lớn thì liên kết càng bền.

Năng lượng cần thiết để phân li đồng cực một liên kết thành các nguyên tử tạo ra liên kết gọi là năng lượng phân li. Đối với phân tử hai nguyên tử thì năng lượng phân li bằng năng lượng liên kết. Năng lượng phân li có thể đo được, nhưng đối với phân tử phức tạp thường không đo được. Thông thường, năng lượng cần thiết để biến phân tử thành các nguyên tử được tính toán dựa vào thiêu nhiệt với giả thiết về cộng tính của năng lượng liên kết. Từ bảng 1.8 ta thấy có sự tương ứng giữa độ dài và năng lượng liên kết : liên kết càng dài năng lượng càng nhỏ và ngược lại. Liên kết đôi bền hơn và ngắn hơn liên kết đơn tương ứng, nhưng không phải bền gấp hai lần. Điều này có nghĩa là liên kết σ bền hơn liên kết π.

Năng lượng liên kết có thể thay đổi đáng kể đo phụ thuộc vào nhiều yếu tố gắn với các đặc điểm về cấu tạo. Thí dụ, năng lượng liên kết C – H đối với nguyên tử cacbon bậc 1, bậc 2 và bậc 3 không giống nhau. Liên kết của C bậc 3 là kém bền nhất, còn C bậc một là bền nhất.

1.5.6 Liên kết hiđro và các tương tác yếu khác giữa các phân tử

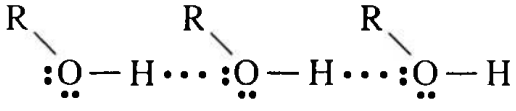
Nguyên tử hiđro khi liên kết với các nguyên tử có độ âm điện mạnh (F, O, N, Cl) sẽ có khả năng tương tác với cặp electron không phân chia của một nguyên tử khác có độ âm điện mạnh trong cùng phân tử hay trong phân tử khác để tạo thành một liên kết yếu phụ gọi là *liên kết hiđro*.



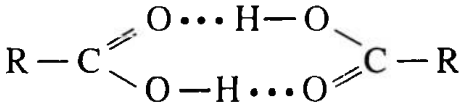
Nguyên tử hiđro là nguyên tử duy nhất tạo ra liên kết hiđro. Nguyên tử hiđro bé hơn các nguyên tử khác. Đám mây electron của liên kết giữa hiđro và nguyên tử có độ âm điện mạnh xê dịch về phía nguyên tử có độ âm điện mạnh, làm cho hạt nhân hiđro ít được che chắn. Điện tích dương lớn của hạt nhân H^+ bị hút bởi điện tích âm của một nguyên tử có độ âm điện khác. Năng lượng của liên kết mới này cùng cỡ với năng lượng của liên kết trước và proton được liên kết ngay với hai nguyên tử, trong đó liên kết với nguyên tử có độ âm điện thứ hai có thể bền hơn liên kết đầu. Kết quả là proton có thể di chuyển từ một nguyên tử có độ âm điện này sang một nguyên tử có độ âm điện khác. Hàng rào năng lượng của sự di chuyển này không lớn.

Điều kiện cần để hình thành liên kết hiđro như trên là X phải có khả năng hút electron làm cho liên kết X – H phân cực mà chưa đứt ra thành các ion ; Y phải có cặp electron chưa sử dụng ; ngoài ra bán kính nguyên tử của X và Y không được quá lớn. Vì vậy ta thường gặp liên kết hiđro trong trường hợp mà X và Y là flo, oxi, nitơ ... Nếu X là cacbon mà có các nhóm thế hút electron thì cũng có thể tạo thành liên kết hiđro (thí dụ trường hợp $Cl_3C - H \ldots O = C(CH_3)_2$).

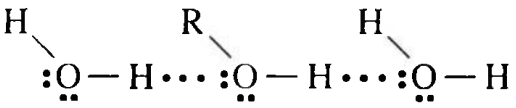
Liên kết hiđro có bản chất tĩnh điện và cho nhận. Phần đóng góp chính vào năng lượng liên kết hiđro là tương tác tĩnh điện. Ba nguyên tử tham gia liên kết hiđro giữa các phân tử nằm gần như thẳng hàng, nhưng khoảng cách giữa các nguyên tử là khác nhau (ngoại lệ là liên kết F – H...F), thí dụ liên kết hiđro giữa các phân tử trong nước đá – O – H...OH_2 : khoảng cách O – H là 0,097 nm còn khoảng cách H...O là 0,179 nm. Liên kết hiđro là liên kết yếu. Năng lượng của phần lớn liên kết hiđro nằm trong giới hạn 10 - 40 kJ/mol, thấp hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị và ion. Một cách gần đúng, có thể cho rằng độ bền liên kết hiđro tăng khi tăng tính axit của chất cho proton và tính bazơ của chất nhận proton. Tuy nhiên điều này không phải là quy luật nghiêm ngặt.



Sự liên kết các phân tử ancol



Đime của axit cacboxylic

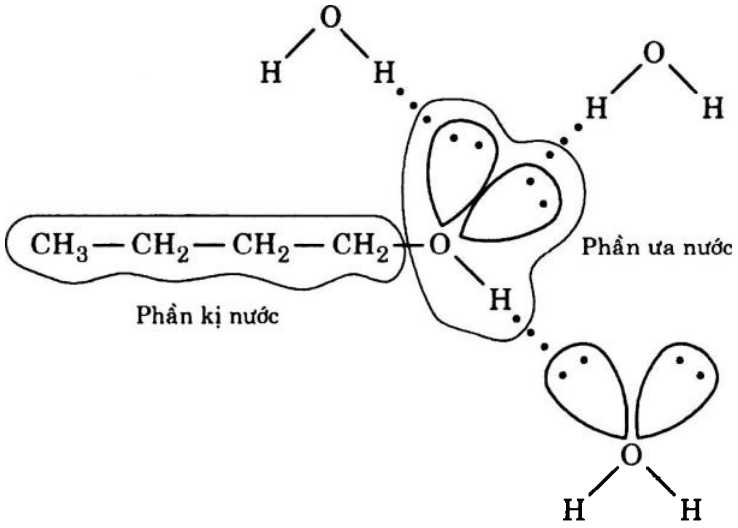


Hiđrat hoá các phân tử ancol

Amin - xeton

Liên kết hiđro giữa các phân tử làm kết hợp nhiều hợp chất với nhau, thí dụ các ancol, axit cacboxylic, dẫn đến sự tăng cao không bình thường nhiệt độ sôi. Axit axetic ngay ở trạng thái khí cũng tồn tại ở dạng đime. Sự sonvat hóa các chất bằng cách tạo liên

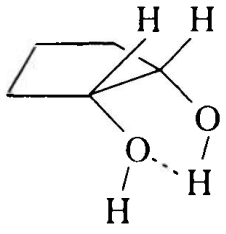
kết hiđro với dung môi làm tăng mạnh tính tan. Các ancol tạo liên kết hiđro với nước và nhiều ancol có khối lượng phân tử thấp như metanol, etanol và propanol tan vô hạn trong nước. Khi số nguyên tử cacbon trong phân tử tăng lên, độ tan trong nước giảm nhanh vì phần gốc hiđrocacbon **kị nước** tăng lên. Thí dụ độ tan của *n*-butanol là 7,4% và của *n*-pentanol là 3%. Các monoancol từ heptanol trở lên thực tế không tan trong nước. Phenol là trường hợp đặc biệt với 6 cacbon trong phân tử mà hoà tan tốt trong nước, bởi vì nó tạo liên kết hiđro mạnh giữa nhóm – OH của phenol và phân tử nước.



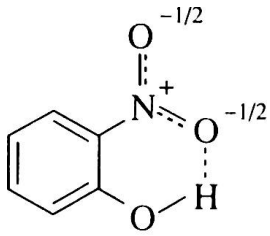
Liên kết hiđro cũng đóng góp vào sự làm bền các tiểu phân ion trong dung dịch.

Liên kết hiđro nội phân tử được hình thành khi có khả năng đóng vòng 6 cạnh hoặc 5 cạnh. Sự có mặt của các liên kết hiđro nội phân tử trong *o*-nitrophenol và anđehit salixylic là nguyên nhân khác biệt của các tính chất vật lí của chúng so với các đồng phân *meta* và *para* tương ứng. *o*-Nitrophenol và anđehit salixylic không tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử, do đó chúng có nhiệt độ sôi thấp hơn, chúng cũng không tạo liên kết hiđro với nước nên ít tan trong nước. *o*-Nitrophenol là đồng phân duy nhất trong ba đồng phân của nitrophenol có khả năng chưng cất với hơi nước. Đó là cơ sở để tách nó ra khỏi hỗn hợp các đồng phân nitrophenol nhận được khi nitro hóa phenol.

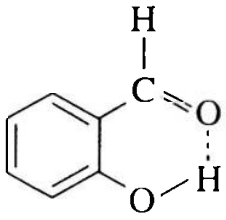
Liên kết hiđro nội phân tử



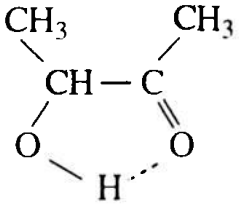
cis-Xiclopentan-1,2-điol



o-Nitrophenol



o-Hiđroxibenzanđehit (anđehit salixylic)



3-Hiđroxibutan-2-on

Liên kết hiđro đóng vai trò trong việc hình thành cấu trúc không gian của anbumin, axit nucleic, polisacarit trong nhiều quá trình sinh hóa (phân đôi DNA, tổng hợp mRNA) và trong nhiều trường hợp đảm bảo sự liên kết của dược phẩm với cơ thể.

electron trong phân tử, mà số electron trong phân tử lại phụ thuộc vào số lượng nguyên t trong phân tử, vì vậy phân tử càng lớn, lực khuếch tán cũng lớn theo). Lực khuếch tán đ đóng vai trò quyết định trong liên kết Van đe Van giữa các phân tử không phân cực và giú giải thích vì sao khi khối lượng phân tử tăng thì nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cũng tăng

Mặc dầu các tương tác riêng biệt là yếu, nhưng hiệu ứng chung của lực khuếch tá có thể lớn. Theo sự đánh giá gián tiếp, trong trường hợp tiếp xúc tốt, lực khuếch tán có th mạnh với năng lượng cỡ 20 kJ/mol. Người ta cho rằng loại tương tác này có ý nghĩa qua trọng trong việc liên kết dược phẩm với cơ thể.

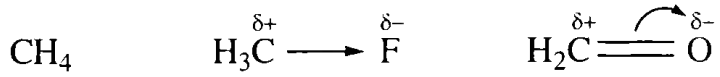
1.6 Lí thuyết về sự chuyển dịch mật độ electron trong phân tử hợp chất hữu cơ

Như chúng ta đều biết, có sự khác nhau rõ rệt giữa các phân tử không phân cực đồn hạch kiểu A – A (H_2, N_2, O_2) và các phân tử phân cực dị hạch A – B (HF, HCl, v.v...). S khác nhau ở chỗ là các MO bị chiếm (liên kết) của phân tử phân cực $A^{\delta+} \longrightarrow B^{\delta-}$ tập trun chủ yếu ở nguyên tử B âm điện hơn. Đối với phân tử không phân cực A – A, mật đ electron phân bố đều ở hai nguyên tử A. Điều này đúng với cả obitan σ và obitan π, c nghĩa là trong phân tử A – B, thời gian cặp electron ở B nhiều hơn ở A, còn trong phân t A – A, thời gian đó bằng nhau. Cũng có nghĩa là trong A – B, cặp electron chuyển dịch v phía B, còn trong A – A nó không chuyển dịch.

Trong lí thuyết chuyển dịch electron thường chọn phân tử A – H (H là nguyên t hiđro) làm mẫu so sánh, và phân tử A – B được so sánh với A – H. Thí dụ B âm điện hơn H thì mật độ eletron của A trong A – B sẽ phải thấp hơn của A trong A – H, còn mật đ electron của B phải cao hơn so với H trong A – H. Sự dịch chuyển eletron được mô tả bằn mũi tên thẳng (eletron σ) và mũi tên cong (electron π).

Chuyển dịch electron σ Chuyển dịch electron π

Thí dụ lấy metan làm chuẩn thì công thức eletron của flometan và fomanđehit đượ biểu diễn như sau :

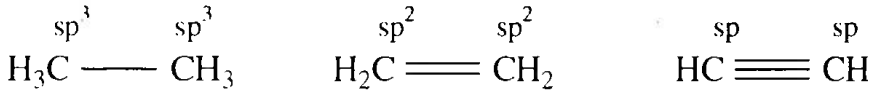


(Chất chuẩn) Flometan Fomanđehit

Thuyết chuyển dịch electron xuất hiện vào những năm 1920, trước khi phát triể rộng rãi phương pháp obitan phân tử vào đầu những năm 1950 (mặc dầu những công trìn đầu tiên của V. Hucken về obitan phân tử của hệ thống π xuất hiện từ những năm 1930 Thuyết chuyển dịch eletron giải thích một cách đơn giản và rõ ràng phần lớn các dữ kiệ thực nghiệm có liên quan đến cấu tạo và khả năng phản ứng của các hợp chất hữu cơ, vì th hiện nay nó vẫn được dùng rộng rãi.

1.6.1 Hiệu ứng cảm ứng

Một trong những tính chất của liên kết cộng hóa trị là khả năng chuyển dịch mật độ eletron của liên kết về một phía. Đối với phân tử gồm hai nguyên tử giống hệt nhau, mật độ đó được phân đều. Thí dụ etan, etilen và axetilen :

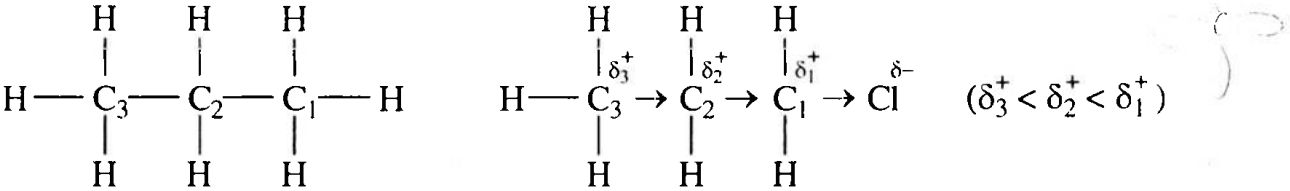


Nguyên tử cacbon thường liên kết với nguyên tử có độ âm điện lớn hơn như halogen, oxi, nitơ. Trong phân tử của dẫn xuất halogen, ancol, amin, anđehit và xeton có các liên kết phân cực, vì vậy ở nguyên tử cacbon liên kết với dị tử có sự thiếu hụt mật độ eletron, nghĩa là mang một phần điện tích dương, ký hiệu là "δ +", còn trên dị tố có sự dư thừa mật độ electron, ký hiệu là "δ –".

Sự phân cực của một liên kết cộng hóa trị là nguyên nhân chuyển dịch mật độ electron của các liên kết σ bên cạnh về phía nguyên tử âm điện hơn. Ảnh hưởng lưỡng cực của liên kết cộng hóa trị truyền theo mạch các liên kết σ theo cơ chế cảm ứng. Sự phân cực như vậy được gọi là hiệu ứng cảm ứng, ký hiệu bằng chữ I (từ tiếng Anh Inductive Effect).

Vậy **hiệu ứng cảm ứng là sự phân cực các liên kết σ lan truyền theo mạch cacbon do sự khác nhau về độ âm điện.**

Thí dụ khi xem xét hai phân tử đơn giản có liên kết σ là propan và *n*-propyl clorua, ta thấy rằng khác với propan, *n*-propyl clorua có liên kết C_1 – Cl bị phân cực mạnh về phía clo là nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

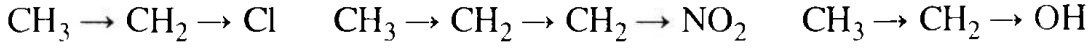


Propan (μ = 0) *n*-Propyl clorua (μ = 1,8 D)

Hiệu ứng cảm ứng I được biểu diễn bằng mũi tên cuối vạch hóa trị, chỉ về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Dựa vào thang độ âm điện Paulinh (x. thêm 1.5.2) ta có thể biết được hướng phân cực của liên kết.

Để phân loại các nhóm nguyên tử theo hiệu ứng cảm ứng, người ta quy ước rằng nguyên tử hiđro liên kết với cacbon trong C–H có hiệu ứng I = 0 (thực ra liên kết C–H có phân cực nhưng rất yếu). Các nhóm thế chuyển dịch mật độ electron của liên kết σ mạnh hơn hiđro thể hiện hiệu ứng –I. Đó là những nhóm thế nhận electron. Phần lớn các nhóm chức như halogen, OH, NH_2, NO_2, COOH, v.v... thể hiện hiệu ứng –I càng mạnh nếu độ âm điện của dị tố càng cao.

Các nhóm thế thể hiện hiệu ứng –I



Những nhóm thế cho electron làm nâng cao mật độ electron trong mạch liên kết σ so với nguyên tử hiđro, thể hiện hiệu ứng +I. Đó là những nguyên tử có độ âm điện thấp như Li, Mg, Na, Si, v.v... cũng như các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có dư mật độ electron, mà nó muốn chuyển bớt cho các liên kết bên cạnh.

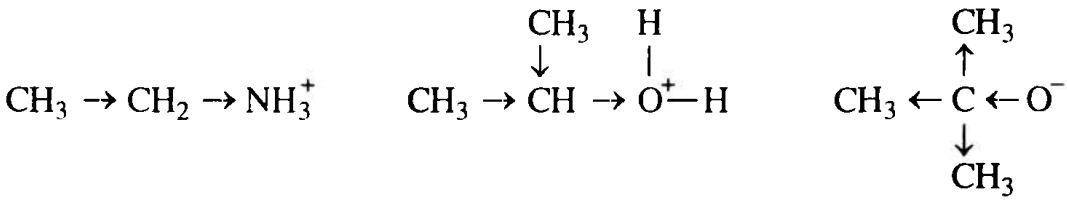
Các nhóm thế thể hiện hiệu ứng +I

$CH_3 \leftarrow CH_2 \leftarrow MgCl$ $\qquad$ $CH_3 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow Li$

Các nhóm ankyl liên kết với C ở trạng thái lai hóa sp^2 hay sp thể hiện hiệu ứng +I. Thí dụ trong propen, nguyên tử cacbon của nhóm metyl lai hóa sp^3, ít âm điện hơn nguyên tử cacbon của liên kết đôi lai hóa sp^2. Vì vậy nhóm metyl cho electron và ảnh hưởng đầu tiên đến liên kết π. Sự chuyển dịch mật độ electron của liên kết π được biểu diễn bằng mũi tên cong như thí dụ dưới đây :

Các nhóm ankyl thể hiện hiệu ứng +I chỉ trong dung dịch, ở trong pha khí, chúng có thể biểu hiện cả hiệu ứng –I, nghĩa là kéo electron mạnh hơn so với nguyên tử hiđro.

Hiệu ứng cảm ứng thể hiện mạnh nhất khi trên nguyên tử hay nhóm nguyên tử, có điện tích đầy đủ. Các ion gây hiệu ứng cảm ứng mạnh và truyền mật độ electron đi xa theo mạch :



NH_3^+ (hiệu ứng –I) $\qquad$ H_2O^+ (hiệu ứng –I) $\qquad$ O^- (hiệu ứng + I)

Theo sự phân loại của Ingon, các nhóm nhận electron có hiệu ứng cảm ứng âm (–I), còn các nhóm cho electron có hiệu ứng cảm ứng dương (+I). Bảng 1.10 dẫn ra hiệu ứng cảm ứng của các nhóm khác nhau.

Bảng 1.10 Hiệu ứng cảm ứng của các nhóm

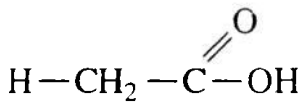
Các nhóm đẩy electron (+I)	Các nhóm hút electron (–I)
$-B(OH)_2 > -CH_3$ $\qquad$ H (hiệu ứng bằng 0)	$-CR_2-CR_3 < -CR=CR_2 < -C\equiv CR$
	$-NH_2 < -OH < -F$
$-\bar{B}(OH)_3 > -COO^- > -B(OH)_2 > -CH_3$	$-NH_2 < -NHCOCH_3 < -NHCOF_3 <$
	$-N(CF_3)_2 < -NO_2 < -\overset{+}{N}(CH_3)_3 < -\overset{+}{N}\equiv N$
$-Se^- > -S^- > -O^-$	$-OH < -OCH_3 < -OCF_3$
	$-I < -Br < -Cl < -F$
$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$	$-CH(CF_3)_2 \approx -COOC_2H_5 < -C\equiv N$

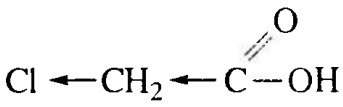
Qua phân tích bảng 1.10, ta có thể rút ra một số kết luận sau đây :

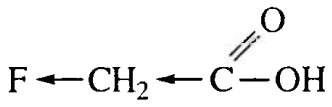
• Hiệu ứng +I thường thấy ở các nhóm mang điện tích âm và ở các nhóm ankyl. Trong dãy các nhóm mang điện tích âm, nhóm có độ âm điện nhỏ hơn là nhóm có hiệu ứng +I lớn hơn, còn trong dãy các nhóm ankyl, hiệu ứng +I tăng theo độ phân nhánh hay là bậc của nhóm.

• Hiệu ứng –I là hiệu ứng rất phổ biến ở các nhóm không no, các nhóm mang điện tích dương và các nhóm ứng với những nguyên tố có độ âm điện lớn như halogen. Nói chung, độ âm điện càng tăng thì hiệu ứng –I càng lớn.

Một trong những biểu hiện cụ thể rõ nhất của hiệu ứng cảm ứng là ảnh hưởng của các nhóm thế khác nhau đến lực axit của các axit cacboxylic no. Thí dụ khi thay thế một nguyên tử hiđro ở vị trí α trong phân tử axit axetic bằng một nguyên tử halogen (hiệu ứng –I), hằng số ion hóa K_a của axit tăng lên hàng chục, có khi tới hàng trăm lần.



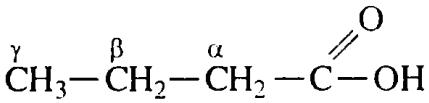




$K_a.10^5$: 1,76 136 260

Đặc điểm nổi bật của hiệu ứng cảm ứng I là sự giảm sút rất nhanh khi kéo dài mạch truyền ảnh hưởng.

Thí dụ có phân tử axit hữu cơ :



Khi thay thế một nguyên tử hiđro ở vị trí α bằng clo làm cho hằng số ion hóa tăng 92 lần, nhưng nếu nguyên tử clo ở vị trí β thì lực axit chỉ tăng 6 lần, còn nếu nguyên tử clo ở vị trí γ, hằng số ion hóa chỉ tăng có 2 lần so với axit chưa có nhóm thế clo.

Khảo sát bán định lượng hiệu ứng cảm ứng người ta thấy rằng đối với các nhóm có hiệu ứng –I, hằng số σ* đặc trưng cho hiệu ứng cảm ứng giảm 2,8 lần mỗi khi thêm một nhóm CH_2 trong mạch. Bằng các phương pháp cơ lượng tử để tính điện tích có hiệu lực Q ở mỗi nguyên tử cacbon trong mạch C – C – C – C – X (X là nhóm hút electron) người ta thấy có sự giảm nhanh điện tích dương mỗi khi nguyên tử cacbon ở xa nhóm X.

1.6.2 Hiệu ứng trường

Ảnh hưởng của nhóm thế đến trung tâm phản ứng, được truyền không phải qua liên kết, mà trực tiếp qua không gian hoặc qua phân tử dung môi theo cơ chế tương tác lưỡng cực - lưỡng cực, gọi là hiệu ứng trường, ký hiệu là F (từ tiếng Anh Field Effect). Phân biệt hai hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng trường là rất khó về thực nghiệm. Hiệu ứng trường

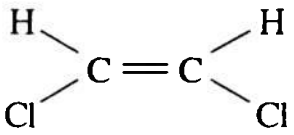
Liên kết Van đe Van

Liên kết Van đe Van (Van der Waals) là một loại liên kết yếu giữa các phân tử, có bản chất tĩnh điện, nó được đảm bảo bởi lực hút giữa các lưỡng cực p hoặc lưỡng cực cảm ứng p'. Lực này giảm rất nhanh theo khoảng cách.

$$F = \frac{p \cdot p'}{r^n} \quad (n > 2)\ ;\ r \text{ là khoảng cách}$$

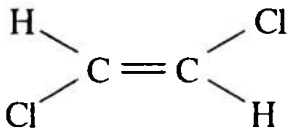
Lực tương tác lưỡng cực-lưỡng cực

Đó là sự hút của các đầu tích điện của hai liên kết phân cực hoặc hai phân tử phân cực, trong đó đầu dương của một phân tử này hút đầu âm của phân tử kia bằng lực hút tĩnh điện. Năng lượng tương tác lưỡng cực-lưỡng cực tỉ lệ nghịch với tam thừa khoảng cách giữa các hạt tương tác. Các phân tử phân cực do kết quả tương tác lưỡng cực-lưỡng cực hút nhau mạnh hơn so với các phân tử không phân cực. Điều này thể hiện qua các tính chất vật lí của chúng, thí dụ trong các hợp chất có cùng phân tử khối thì các hợp chất phân cực có nhiệt độ sôi cao hơn các hợp chất không phân cực. *cis*-Đicloetilen phân cực nên sôi ở nhiệt độ cao hơn *trans*-đicloetilen.



$\mu = 1{,}89$ D

$t_s = 60^oC$

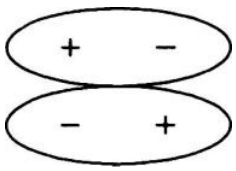


$\mu = 0$ D

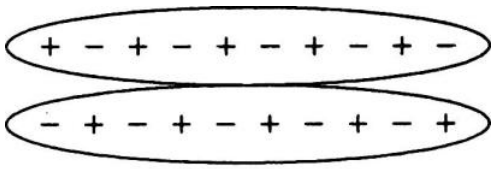
$t_s = 48^oC$

Lực tương tác khuếch tán

Đó là tương tác giữa các phân tử không phân cực. Các lực này tác dụng ở khoảng cách rất gần, khi hình học của các phân tử cho phép chúng tiến sát nhau ở khoảng cách gần. Ở một thời điểm nào đó, ngay cả phân tử không phân cực cũng có thể có sự phân bố không đồng đều mật độ electron, làm xuất hiện các lưỡng cực tức thời. Các lưỡng cực này tạo ra lưỡng cực cảm ứng của các phân tử bên cạnh. Các lưỡng cực cảm ứng tức thời này thường xuyên dao động, và giữa các phân tử nảy sinh sức hút tĩnh điện.



Tương tác lưỡng cực - lưỡng cực

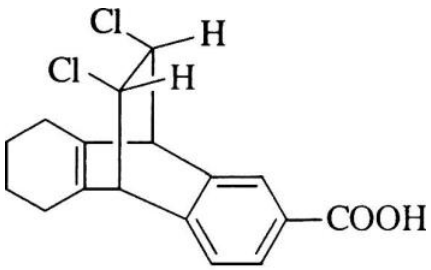


Tương tác khuếch tán

Năng lượng tương tác khuếch tán tỉ lệ nghịch bậc 6 vào khoảng cách giữa các phân tử. Khi hai phân tử đến gần, lực hút giữa chúng tăng dần và đạt cực đại khi chúng tiếp xúc với nhau. Nếu chúng tiến gần hơn nữa, lực hút bị thay thế bằng lực đẩy. Như vậy, các phân tử có khuynh hướng tiến lại gần nhau đến khoảng cách tổng bán kính Van đe Van của nguyên tử các phân tử. Tương tác khuếch tán thể hiện mạnh ở các phân tử mạch dài vì chúng có nhiều khả năng hút nhau. (Nói cách khác, lực khuếch tán phụ thuộc vào số lượng

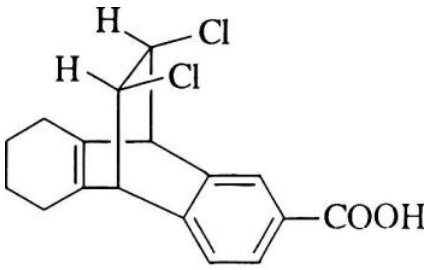
phụ thuộc hình học của phân tử và vị trí tác dụng khi các nhóm tương tác gần nhau trong không gian.

Chứng minh cho sự tồn tại của hiệu ứng trường là ảnh hưởng của các nhóm thế đến hằng số phân li của nhóm cacboxyl trong các hệ cứng, khi vị trí không gian và nhóm thế được cố định. Thí dụ trong hai đồng phân (I) và (II), ảnh hưởng cảm ứng của các nguyên tử clo và nhóm cacboxyl được phân cách bởi số liên kết cùng loại như nhau. Trong đồng phân (II), clo ở gần nhóm cacboxyl hơn so với đồng phân (I). Ảnh hưởng của clo trong (II) truyền theo trường qua không gian dẫn đến sự tăng tính axit của (II) :



(I)

$pK_a = 6,07$



(II)

$pK_a = 5,67$

Các dữ kiện thực nghiệm và tính toán lí thuyết đã chứng minh được rằng, trong một số trường hợp hiệu ứng trường mạnh hơn hiệu ứng cảm ứng. Nói chung cả hai hiệu ứng này cùng tác động, nên trong thực tế không phân biệt được. Vì vậy sau đây sẽ dùng khái niệm hiệu ứng cảm ứng và hiểu rằng đó là tác dụng phối hợp qua liên kết và qua không gian.

1.6.3 Hiệu ứng liên hợp

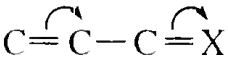
Các electron π của các liên kết cộng hóa trị giải toả đóng vai trò chính trong sự phân bố mật độ electron trong các hệ liên hợp do ảnh hưởng của nhóm thế.

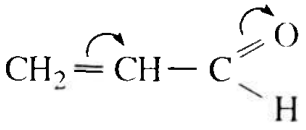
Nhóm thế có thể tham gia vào hệ liên hợp của liên kết π (liên hợp π, π) hoặc obitan nguyên tử p, mà p-AO này có thể là trống, hoặc có một electron, hoặc có cặp electron không phân chia (liên hợp p, π). Theo thuyết MO, hiệu ứng liên hợp phản ánh việc các obitan p của nhóm thế xen phủ với các obitan của liên kết π, tạo ra obitan giải toả có năng lượng thấp hơn.

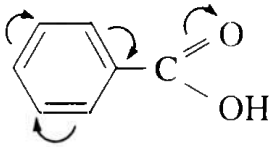
Hiệu ứng liên hợp ký hiệu chữ C (từ tiếng Anh Conjugation Effect) là sự truyền electron do ảnh hưởng của nhóm thế trong hệ liên hợp.

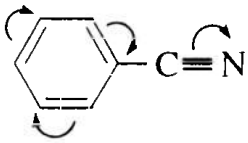
Nhóm thế làm giảm mật độ electron trong hệ liên hợp (kéo mật độ electron về phía mình) thể hiện hiệu ứng – C và là chất nhận electron. Đó là các nhóm thế chứa liên kết bội của cacbon với dị tử âm điện hơn :

Hiệu ứng – C :





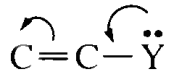


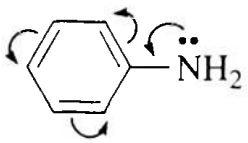


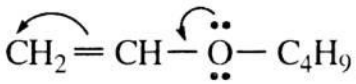
Propenal Axit benzoic Benzonitrin

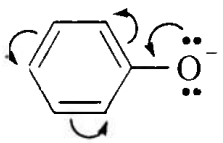
Nhóm thế làm tăng mật độ electron trong hệ liên hợp (đẩy electron về phía hệ liên hợp) thể hiện hiệu ứng +C. Đó là các nhóm thế chứa dị tử có cặp electron không phân chia hay có điện tích âm. Các nhóm thế này cho electron và làm tăng mật độ electron trong hệ liên hợp. Thí dụ, dưới tác dụng của nhóm amino là nhóm cho electron, trong phân tử anilin xảy ra sự tái phân bố electron trong vòng benzen với sự gia tăng mật độ electron ở vị trí *ortho* và *para*. Dưới đây là một số thí dụ về sự liên hợp p, π.

Hiệu ứng +C :





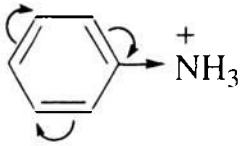




Anilin Butyl vinyl ete Ion phenolat

Hai loại hiệu ứng cảm ứng và liên hợp của nhóm thế không nhất thiết phải cùng chiều. Khi xét ảnh hưởng của nhóm thế cần xem xét tác dụng tổng hợp của cả hai hiệu ứng. Thí dụ trong anilin hiệu ứng – I của nhóm amino lẽ ra dẫn đến sự phân cực các liên kết của vòng benzen về phía nguyên tử nitơ, nghĩa là theo hướng ngược với hiệu ứng liên hợp. Tuy nhiên hiệu ứng – I của nhóm amino bị lấn át bởi hiệu ứng +C. Trừ vài trường hợp ngoại lệ (nguyên tử halogen), hiệu ứng liên hợp ưu thế hơn hiệu ứng cảm ứng.

Khi anilin tương tác với các axit vô cơ, cặp electron không phân chia của nitơ liên kết với proton và nhóm amino bị proton hóa mất khả năng thể hiện hiệu ứng liên hợp. So với vòng benzen thì ion amoni đóng vai trò chất nhận electron mạnh. Tác dụng này của nhóm amino thể hiện ngay cả khi nó không liên hợp với liên kết bội.



Nhóm NH_3^+ (hiệu ứng – I) Nhóm NH_2 (hiệu ứng – I)

Kết quả tác động tổng hợp của hai hiệu ứng cảm ứng và liên hợp của một số nhóm thế được dẫn ra trong bảng 1.11.

Bảng 1.11 Hiệu ứng electron của một số nhóm thế

Nhóm thế	Hiệu ứng cảm ứng	Hiệu ứng liên hợp	Tác dụng tổng hợp của hai hiệu ứng
Nhóm ankyl (R)	+I	–	
$-O^-$	+I	+C	cho electron
$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$	–I	+C	cho electron
–OH, –OR	–I	+C	cho electron
$-NH_3^+$, $-NR_3^+$	–I	–	
Halogen (F, Cl, Br, I)	–I	+C	nhận electron
$>C=O$	–I	– C	nhận electron
–COOH, –COOR	–I	– C	nhận electron
$-NO_2$	–I	– C	nhận electron
$-C\equiv N$	–I	– C	nhận electron
$-SO_3H$	–I	– C	nhận electron

Sự chuyển dịch mật độ electron trong phân tử hữu cơ có tính đến tác động tổng hợp của hai hiệu ứng cảm ứng và liên hợp, là cơ sở để đánh giá, so sánh khả năng của một phân tử tham gia các phản ứng khác nhau. Hai hiệu ứng này ảnh hưởng đến tính chất của hợp chất ở cả hai trạng thái tĩnh và động.

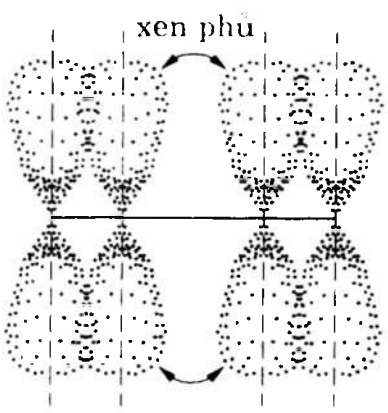
Khác với hiệu ứng cảm ứng, **hiệu ứng liên hợp truyền qua hệ liên hợp chỉ thay đổi ít khi mạch liên hợp được kéo dài.** Thí dụ như trong phân tử $H-CH_2-CH=O$, nguyên tử H của nhóm $H-CH_2-$ rất linh động do ảnh hưởng của nhóm $-CH=O$, và có thể tham gia phản ứng anđol hóa với một anđehit khác $R-CH=O$ theo sơ đồ phản ứng sau :

$$R-CH=O + H-CH_2-CH=O \longrightarrow R-CHOH-CH_2-CHO$$

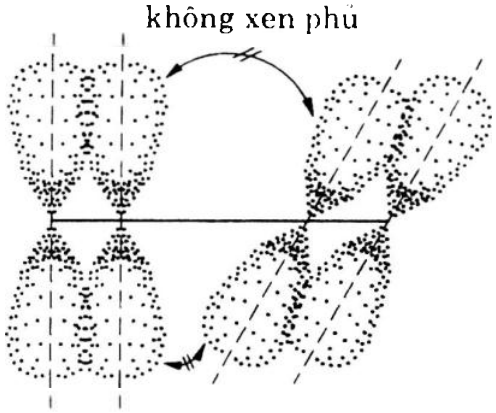
Nếu kéo dài mạch truyền ảnh hưởng của nhóm –CH=O bằng cách đưa vào giữa mạch những nhóm $+CH=CH+_n$ thì nguyên tử H trong $H-CH_2$ vẫn được hoạt hóa với n = 1, 2, 3, ... nghĩa là vẫn tham gia phản ứng anđol hóa với $R-CH=O$:

$$R-CH=O + H-CH_2+CH=CH+_nCH=O \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2+CH=CH+_nCH=O$$

Hiệu ứng liên hợp còn khác hiệu ứng cảm ứng ở chỗ nó chỉ xuất hiện trên **hệ liên hợp phẳng hay gần phẳng**, tức là hệ liên hợp trong đó trục của các obitan π và p song song hay gần như song song với nhau, bởi vì hệ phẳng mới có sự liên hợp.

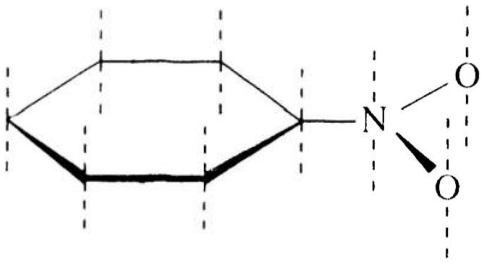


Hệ π, π phẳng

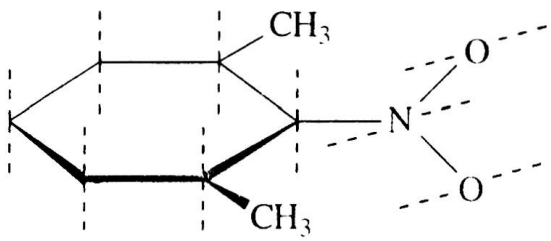


Hệ π, π không phẳng

Thí dụ trong nitrobenzen là một hệ liên hợp phẳng vì trục của các obitan π trong nhóm NO_2 cũng như trong vòng benzen đều song song với nhau, nhưng 2,6-đimetylnitrobenzen lại không phẳng vì hai nhóm metyl với kích thước cồng kềnh đã làm cho nhóm NO_2 bị xoay đi xung quanh trục liên kết C – N, do đó trục của các obitan π trong phân tử không song song với nhau nữa.



Nitrobenzen



2,6-Đimetylnitrobenzen

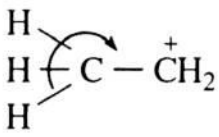
1.6.4 Hiệu ứng siêu liên hợp

Như đã biết, các nhóm ankyl có hiệu ứng cảm ứng dương rất nhỏ, nghĩa là chúng đẩy electron rất nhẹ. Hiệu ứng cảm ứng của các nhóm ankyl tăng theo dãy :

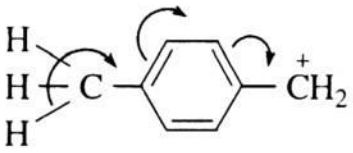
$$CH_3 < CH_3CH_2 < (CH_3)_2CH < (CH_3)_3C$$

Theo dãy này, độ bền tương đối của các cation ankyl cũng tăng (x. mục 1.7.4). Cation etyl có độ bền cao hơn cation metyl là do sự xen phủ obitan p trống với các obitan σ của các liên kết C – H của nhóm metyl bên cạnh. Hiệu ứng này tăng lên đối với cation *tert*-butyl mà ở đó có ba nhóm metyl làm bền cacbocation nhờ sự giải toả điện tích dương. Hiệu ứng đó gọi là **siêu liên hợp**, ký hiệu H (từ tiếng Anh Hyperconjugation). Mặc dù thuật ngữ này không được phù hợp lắm, vì về độ mạnh thì hiệu ứng này yếu hơn nhiều so với hiệu ứng liên hợp của các liên kết đôi trong buta-1,3-đien và polien.

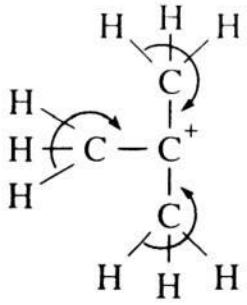
Hiệu ứng siêu liên hợp được biểu diễn bằng các mũi tên cong :



Cation etyl



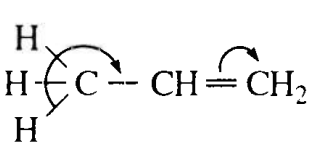
Cation *p*-metylbenzyl

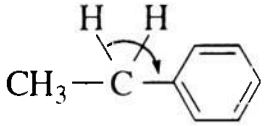


Cation *tert*-butyl

Các công thức này cho thấy các electron σ của các liên kết C – H xê dịch một ít đến các obitan p trống hoặc liên kết π. Khả năng tương tác như vậy của các electron σ phụ thuộc vào loại liên kết σ. Hiệu ứng không thể hiện trong trường hợp liên kết σ C – C (nhóm *tert*-butyl), thể hiện ít trong trường hợp liên kết σ C – H và thể hiện rất mạnh đối với liên kết σ C – kim loại trong các hợp chất cơ kim. Hiện nay bên cạnh thuật ngữ "siêu liên hợp" người ta còn hay dùng thuật ngữ "liên hợp σ, π ".

Hiệu ứng siêu liên hợp của các nhóm ankyl luôn luôn là hiệu ứng đẩy electron +H :





Hiệu ứng siêu liên hợp tăng theo số lượng liên kết C – H ở vị trí α đối với nguyên tử cacbon mang liên kết π cho nên trật tự sắp xếp các nhóm đó theo chiều tăng hiệu ứng H trái với trật tự về hiệu ứng +I, cụ thể là :

$$-CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$$

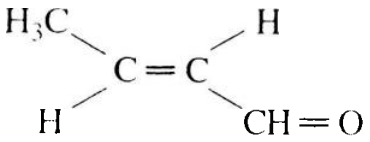
Hiệu ứng siêu liên hợp thể hiện không những trong tốc độ phản ứng, mà còn trong trạng thái tĩnh của phân tử, thí dụ trong đại lượng momen lưỡng cực. Chẳng hạn, momen lưỡng cực của butanal tính theo quy tắc cộng vectơ, xuất phát từ momen lưỡng cực của anđehit propionic (propanal) và propan, khác nhau so với thực nghiệm chỉ là $\Delta\mu = 0{,}03$ D.

$CH_3CH_2CH{=}O$	$\mu = 2{,}54$ D
Propanal	
$CH_3CH_2CH_3$	$\mu = 0$
Propan	
$CH_3CH_2CH_2CH{=}O$	$\mu_{tính} = 2{,}54 + 0 = 2{,}54$
Butanal	$\mu_{thực\ nghiệm} = 2{,}57$ D
	$\Delta\mu = 0{,}03$ D

Trong khi đó momen lưỡng cực tính cho anđehit crotonic, xuất phát từ các momen lưỡng cực của acrolein (propenal) và propilen khác với đại lượng thực nghiệm 0,41 D.

CH_2=CH – CH = O μ = 2,90 D

CH_3 – CH = CH_2 μ = 0,36 D



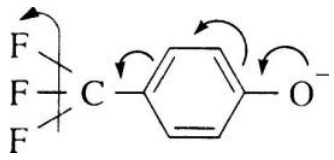
$\mu_{tính}$ = 2,90 D + 0,36 D = 3,26 D

$\mu_{thực\ nghiệm}$ = 3,67 D

$\Delta\mu$ = 0,41 D

Như vậy, qua hệ π – CH = CH –, nhóm CH_3 tương tác với nhóm – CHO mạnh hơn nhiều so với qua liên kết σ – CH_2 – CH_2 –. Đây là minh chứng cho sự siêu liên hợp.

Người ta thường giải thích hiệu ứng siêu liên hợp bằng cách dựa vào phương pháp nhiễu loạn các obitan phân tử. Vì có sự tồn tại các hiệu ứng +I và – I cũng như hiệu ứng +C và – C, thì bên cạnh hiệu ứng +H của các liên kết C – H cũng phải tồn tại các liên kết C – X với hiệu ứng ngược lại (– H) được thực hiện theo kiểu liên hợp σ, π. Hiệu ứng này gọi là siêu liên hợp âm. Về lí thuyết phải tồn tại hiệu ứng – H, thí dụ đối với nhóm triflometyl trong anion *para*-triflometylphenolat

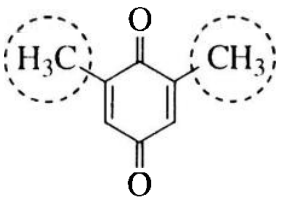


Anion *p*-triflometylphenolat

các hợp chất chứa vòng xiclopropan và xiclobutan cũng đã xác nhận có sự liên hợp σ, π.

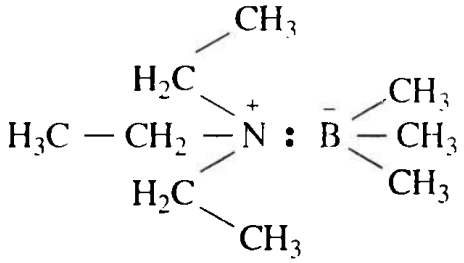
1.6.5 Hiệu ứng không gian

Hiệu ứng không gian, ký hiệu bằng chữ S (từ tiếng Anh Steric Effect), là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước tương đối lớn chiếm khoảng không gian đáng kể, và do đó cản trở (hay hạn chế) không cho một nhóm chức nào đó của phân tử tương tác với phân tử (hay ion) khác. Thí dụ như phân tử 2,6-đimetyl-1,4-quinon (I) có hai nhóm cacbonyl nhưng chỉ một nhóm trong số đó tham gia phản ứng với hiđroxylamin ; còn nhóm thứ hai, vì bị án ngữ không gian bởi hai nhóm metyl, nên không lại gần phân tử NH_2OH để phản ứng được.

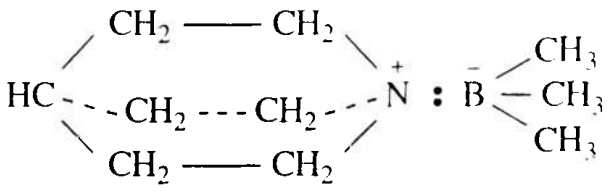


(I)

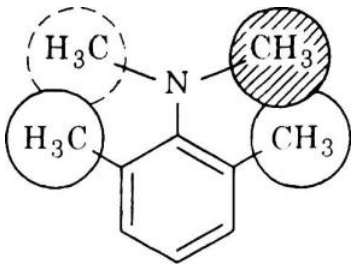
Cũng cần chú ý rằng trong một phản ứng lưỡng phân tử, ảnh hưởng không gian có thể do chất phản ứng hay do tác nhân hoặc do cả hai cùng gây nên. Sự tương tác của những cặp amin-trimetyl bo dưới đây là những thí dụ điển hình về các dạng ảnh hưởng đó : Phức của trimetyl bo với trietylamin (II) không bền và rất dễ dàng phân ly, trong khi đó phức của quinuclidin (III), hợp chất có ba nhóm etyl được kéo gọn về phía sau và không cản trở sự tấn công vào nguyên tử nitơ của trimetyl bo lại rất bền vững.



(II)



(III)



Bên cạnh hiệu ứng không gian vừa nói đến ở trên, người ta còn gặp ở các hợp chất thơm một loại hiệu ứng không gian khác nữa. Đó là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước lớn đã vi phạm tính song song của trục các đám mây electron π và n trong hệ liên hợp (1.6.3). Loại hiệu ứng này thường gặp ở các hợp chất thơm. Thí dụ N,N-đimetylanilin là hợp chất dễ tham gian phản ứng ghép ở vị trí *para* với cation điazoni $C_6H_5N_2^+$ vì nhóm $N(CH_3)_2$ có hiệu ứng +C. Trong khi đó dẫn xuất 2,6-đimetyl của amin này lại không tham gia phản ứng ghép được vì hiệu ứng không gian đã làm cho nhóm $N(CH_3)_2$ bị xoay đi, do đó sự xen phủ giữa các obitan n và π bị vi phạm và hiệu ứng +C cũng giảm. Hiệu ứng không gian loại này thể hiện rất rõ qua các tính chất vật lí như momen điện, quang phổ, v.v... cho nên có thể dùng rộng rãi các phương pháp vật lí để khảo sát.

1.7 Phản ứng của hợp chất hữu cơ

Việc nghiên cứu hóa học ngày nay không chỉ để nhận biết phản ứng, xác định định tính và định lượng các chất tham gia và thành lập các phương trình phản ứng mà còn có những mục đích cao hơn là tiên đoán khả năng các quá trình, đặc biệt là nhằm chủ động khống chế và điều khiển các hiện tượng hóa học. Vì vậy, muốn nghiên cứu hóa học không thể chỉ dùng những phương pháp hóa học đơn thuần mà còn phải kết hợp những phương pháp hóa lí. Dưới đây sẽ đề cập một cách vắn tắt hai trong những phương pháp quan trọng nhất là phương pháp nhiệt động học và phương pháp động hóa học.

Nhiệt động học nghiên cứu biến thiên năng lượng của một phản ứng hóa học và trên cơ sở đó tiên đoán khả năng xảy ra phản ứng cũng như chiều và giới hạn của nó mà không đòi hỏi những hiểu biết về cấu trúc phân tử hay cơ chế của quá trình.

Nhiều phản ứng hóa học, nếu xét về mặt nhiệt động học thì có thể xảy ra, nhưng trong thực tế phản ứng lại xảy ra chậm đến mức hầu như không quan sát thấy vì khả năng thực tế xảy ra phản ứng còn phụ thuộc vào các yếu tố động học. Yếu tố động học quan trọng nhất quyết định tốc độ phản ứng là năng lượng hoạt hóa và sự định hướng của các phân tử khi va chạm. Các yếu tố này suy cho cùng lại phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, vì vậy muốn đi sâu vào phản ứng hữu cơ, ngoài những hiểu biết về nhiệt động học và động hóa học còn cần các kiến thức về cấu trúc phân tử.

1.7.1 Nhiệt động học

a) Một số hàm trạng thái nhiệt động học quan trọng

a_1) Nội năng (U) và entanpi (H)

Nội năng của một hệ phân tử là tổng năng lượng của các phân tử riêng biệt và năng lượng tương tác giữa chúng. Khái niệm nội năng không bao hàm thế năng do vị trí không gian và động năng do chuyển động tịnh tiến của toàn hệ. Năng lượng của một phân tử bao gồm : năng lượng chuyển động tịnh tiến, năng lượng quay của phân tử theo ba trục trong không gian, năng lượng dao động của các nguyên tử trong phân tử, năng lượng của các electron và năng lượng hạt nhân nguyên tử.

Nếu gọi U_1 và U_2 là nội năng của hệ ở các trạng thái đầu và cuối thì biến thiên nội năng của quá trình là :

$$\Delta U = U_2 - U_1 \qquad (1.1)$$

Biến thiên nội năng ΔU liên quan đến lượng nhiệt Q mà hệ trao đổi với môi trường và công cơ học A do hệ thực hiện theo hệ thức :

$$\Delta U = Q - A \qquad (1.2)$$

Đây chính là biểu thức toán học của nguyên lí thứ nhất nhiệt động học. Nếu trong quá trình trên, thể tích biến thiên từ V_1 đến V_2 ở áp suất không đổi ta có :

$$A = P(V_2 - V_1) \qquad (1.3)$$

và do đó :

$$\Delta U = Q - P(V_2 - V_1) \qquad (1.4)$$

Trường hợp phản ứng tiến hành trong thể tích không đổi (V = const) thì $\Delta U = Q_V$, nói cách khác biến thiên nội năng ΔU chính là hiệu ứng nhiệt của phản ứng xảy ra trong điều kiện đẳng tích.

Trong trường hợp đẳng áp ta có :

$$U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1 \qquad (1.5)$$

hay là

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \qquad (1.6)$$

nếu kí hiệu U + PV = H thì :

$$Q_p = H_2 - H_1 \qquad (1.7)$$

H được gọi là entanpi, như vậy biến thiên entanpi ΔH là hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong điều kiện đẳng áp.

a_2) Entropi (S)

Entropi là hàm trạng thái đặc trưng cho độ hỗn loạn của một hệ phân tử và được định nghĩa bởi biểu thức :

$$S = k \ln\omega \qquad (1.8)$$

trong đó k là hằng số Bonzơman, ω là xác suất nhiệt động của hệ, nó biểu thị số cách sắp xếp các phân tử theo các trạng thái vi mô khác nhau. Khi nhiệt độ tăng thì entropi tăng và ở

không độ tuyệt đối (0 K) entropi của các tinh thể hoàn chỉnh bằng không (nguyên lí thứ ba nhiệt động học).

Trong hệ cô lập (hệ không trao đổi nhiệt và công với môi trường) các quá trình luôn luôn xảy ra theo chiều làm tăng entropi của hệ. Đối với các phản ứng hóa học xảy ra trong hệ không cô lập thì entropi có thể tăng hoặc giảm.

a_3) Năng lượng tự do

Một hàm trạng thái quan trọng khác là năng lượng tự do, đó là một trong các thế nhiệt động. Thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng tích gọi tắt là thế nhiệt động đẳng tích, theo định nghĩa là hiệu :

$$F = U - TS \tag{1.9}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \tag{1.10}$$

và thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng áp gọi tắt là thế nhiệt động đẳng áp, theo định nghĩa là hiệu :

$$G = H - TS \tag{1.11}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.12}$$

Trong điều kiện đẳng tích, các phản ứng hóa học có khả năng xảy ra khi $\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$. Còn trong điều kiện đẳng áp, các phản ứng có khả năng xảy ra khi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Những phản ứng như vậy được gọi là phản ứng tự diễn biến. Khi phản ứng đạt tới cân bằng thì $\Delta F = 0$ hoặc $\Delta G = 0$. Nếu $\Delta F > 0$ hoặc $\Delta G > 0$ thì phản ứng không thể tự xảy ra hay không tự diễn biến, muốn thực hiện phản ứng ta phải cung cấp năng lượng cho hệ.

b) Quan hệ giữa các hàm trạng thái và hằng số cân bằng

b_1) Hằng số cân bằng

Trong hóa hữu cơ, có những phản ứng hóa học xảy ra theo một chiều và theo những hướng khác nhau, cạnh tranh nhau gọi là phản ứng song song. Thí dụ :

$$CH_3CH_2Cl + KOH \begin{cases} \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O \\ \longrightarrow CH_2CH_2OH + KCl \end{cases}$$

Tuy nhiên, nhiều phản ứng hóa học khác ở những mức độ khác nhau lại xảy ra theo hai chiều ngược nhau, nghĩa là các chất phản ứng tác dụng với nhau cho các sản phẩm, đồng thời các sản phẩm lại phản ứng với nhau theo chiều ngược lại cho các chất đầu. Người ta gọi đó là phản ứng thuận nghịch. Thí dụ :

$$CH_3OH + HNO_3 \rightleftharpoons CH_3ONO_2 + H_2O$$

Khi tốc độ quá trình nghịch bằng tốc độ quá trình thuận thì phản ứng đạt tới cân bằng ; lúc đó mặc dù hai phản ứng ngược chiều vẫn liên tục xảy ra (cân bằng động) nhưng tỉ số nồng độ cân bằng giữa các chất có mặt trong hệ không thay đổi và được xác định theo định

luật tác dụng khối lượng. Nội dung định luật như sau : ở một nhiệt độ nhất định tỉ số giữa tích nồng độ các chất cuối và tích nồng độ các chất đầu với số mũ là các hệ số tỉ lượng tương ứng là một đại lượng không đổi. Đại lượng này được gọi là hằng số cân bằng K_C. Thí dụ, đối với phản ứng tổng quát :

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons gG + rR + \ldots \tag{1.13}$$

ta có :

$$K_C = \frac{c_G^g \cdot c_R^r \cdots}{c_A^a \cdot c_B^b \cdots} \tag{1.14}$$

trong đó c là nồng độ cân bằng của các chất tham gia phản ứng. Đối với dung dịch lí tưởng hay hệ khí lí tưởng, hằng số cân bằng không phụ thuộc nồng độ, nó chỉ là hàm của nhiệt độ mà thôi. Đối với các hệ không lí tưởng ta phải thay nồng độ bằng hoạt độ a và $a = \gamma c$, γ là hệ số hoạt độ. Hằng số cân bằng biểu diễn qua hoạt độ :

$$K_a = \frac{a_G^g \cdot a_R^r \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} \tag{1.15}$$

Đối với các hệ khí lí tưởng, hoặc khí ở áp suất thấp ta có :

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_R^r \cdots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdots} \tag{1.16}$$

Nếu áp suất cao, phải thay áp suất P bằng hoạt áp f, $f = \gamma_f P$ (γ_f là hệ số hoạt áp).

$$k_f = \frac{f_G^g \cdot f_R^r \cdots}{f_A^a \cdot f_B^b \cdots} \tag{1.17}$$

Các hằng số cân bằng K_C và K_p đối với cùng một phản ứng của các khí lí tưởng liên hệ với nhau bằng phương trình sau :

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \tag{1.18}$$

$\Delta n = (g + r + \ldots) - (a + b + \ldots)$ là biến thiên số phân tử trong phản ứng.

Những phản ứng có $\Delta n = 0$, nghĩa là số các phân tử được tạo thành bằng số các phân tử tham gia phản ứng thì $K_p = K_C$. Đối với các phản ứng trong dung dịch loãng hoặc phản ứng khí ở áp suất thấp thì γ_a và γ_f gần bằng đơn vị ta có thể dùng K_C và K_p :

Giữa hằng số cân bằng và các thế nhiệt động có mối liên hệ chặt chẽ. Thí dụ giữa biến thiên thế nhiệt động đẳng tích (công hữu ích cực đại của phản ứng đẳng tích A_V) và hằng số cân bằng K_C liên hệ với nhau bằng phương trình :

$$A_V = -\Delta F = RT \ln K_C - RT \ln \frac{c_{G'0}^g \cdot c_{R'0}^r \cdots}{c_{A'0}^a \cdot c_{B'0}^b \cdots} \tag{1.19}$$

trong đó $c_{A'0}$, $c_{B'0}$, $c_{C'0}$,... là nồng độ của các chất đầu và chất cuối ở trạng thái chưa cân bằng.

Điều kiện cân bằng là hàm F có giá trị cực tiểu, $dF = 0$ và $d^2F > 0$. Trong điều kiện cân bằng, quan hệ giữa hằng số cân bằng và biến thiên thế nhiệt động đẳng tích như sau :

$$A_V^o = RT \ln K_C = -\Delta F^o \tag{1.20}$$

ΔF^o là biến thiên thế nhiệt động đẳng tích trong điều kiện chuẩn. Người ta quy ước đối với các chất ở trạng thái ngưng tụ (lỏng, rắn), điều kiện chuẩn là các chất đó nằm ở áp suất bằng 1 atm. Đối với các phản ứng tiến hành trong dung dịch hoặc trong pha khí, điều kiện chuẩn là hoạt độ hoặc hoạt áp của tất cả các chất tham gia phản ứng trong hỗn hợp đầu phải bằng đơn vị. Đối với khí lí tưởng thì áp suất riêng của mỗi chất phải bằng 1 atm. Thế nhiệt động đẳng tích F chính là phần năng lượng của hệ có thể chuyển sang công trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt – đẳng tích.

Đối với quá trình đẳng áp ta cũng có những hệ thức tương tự. Biến thiên thế nhiệt động đẳng áp trong quá trình này bằng công hữu ích cực đại khi áp suất không đổi (A_p).

$$A_p = -\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \frac{P_{G'0}^g \cdot P_{R'0}^r \cdots}{P_{A'0}^a \cdot P_{B'0}^b \cdots} \tag{1.21}$$

Cũng tương tự như F, G chính là phần năng lượng của hệ có thể chuyển thành công trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp.

$P_{A'0}$, $P_{B'0}$ ... là áp suất riêng phần của các chất đầu và cuối ở thời điểm nghiên cứu (trạng thái chưa cân bằng).

Cũng tương tự như (1.20) ta có :

$$-\Delta G^o = RT \ln K_p \tag{1.22}$$

Tổ hợp hai phương trình (1.11), (1.22) và chuyển sang logarit thập phân ta có :

$$-2{,}303\ RT \lg K_p = \Delta H - T\Delta S \tag{1.23}$$

Các đại lượng ΔS và ΔH có thể xác định được bằng thực nghiệm, khi áp suất không đổi $\Delta H = -Q_p$; Q_p là nhiệt phản ứng khi áp suất không đổi và được xác định bằng nhiệt lượng kế hay tính theo định luật Hess. Còn ΔS thì tính theo phương trình :

$$\Delta S = (gS_G + rS_R + \ldots) - (aS_A + bS_B + \ldots) \tag{1.24}$$

Entropi của mỗi chất được xác định theo phương trình :

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \sum \frac{L}{T} \tag{1.25}$$

trong đó : C_p là nhiệt dung đẳng áp ;

L là nhiệt chuyển pha (nhiệt thăng hoa, nóng chảy, bay hơi) ;

T là nhiệt độ chuyển pha tương ứng.

Trở lại phương trình (1.23) ta thấy rằng :

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{2,303RT} = \frac{T\Delta S - \Delta H}{2,303RT} = \frac{\Delta S}{2,303R} - \frac{\Delta H}{2,303RT} \qquad (1.26)$$

Từ (1.26) ta thấy K_p càng lớn nếu ΔS càng dương và ΔH càng âm. $\Delta H < 0$ là phản ứng phát nhiệt. Còn entropi là một hàm trạng thái đặc trưng cho độ hỗn loạn của một hệ phân tử. Khi hệ chuyển từ trạng thái có độ trật tự cao hơn sang trạng thái hỗn loạn hơn thì entropi của hệ tăng, $\Delta S > 0$. Ngược lại, khi hệ chuyển từ trạng thái hỗn loạn sang trạng thái có độ trật tự cao hơn thì $\Delta S < 0$. Thí dụ phản ứng crackinh làm tăng entropi, còn sự vòng hóa chuyển axetilen thành benzen thì ngược lại, làm giảm entropi.

Cần nhớ rằng rất nhiều phản ứng hữu cơ có cơ chế phức tạp, nghĩa là không ứng với một phản ứng cơ bản mà là tổ hợp của các phản ứng cơ bản khác nhau, xảy ra với các tốc độ khác nhau. Một số phản ứng là thuận nghịch và tiến đến cân bằng, một số khác xảy ra một chiều.

b_2) Chiều của phản ứng hóa học

Theo nguyên lí thứ hai của nhiệt động học, quá trình hóa lí chỉ tự xảy ra (nghĩa là không cần cung cấp năng lượng từ ngoài) trong trường hợp năng lượng tự do của hệ giảm ($\Delta G < 0$) tức là khi tổng năng lượng tự do của chất cuối nhỏ hơn tổng năng lượng tự do của chất đầu. Trong những điều kiện cho sẵn, khi biết biến thiên năng lượng tự do ΔG của một phản ứng ta có thể tiên đoán khả năng xảy ra của phản ứng đó.

Còn vấn đề sự phụ thuộc của năng lượng tự do vào entanpi thì từ phương trình $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ta thấy rằng ΔG có thể âm ngay cả khi ΔH dương (phản ứng thu nhiệt) nhưng khi ấy $T\Delta S$ phải có giá trị đủ lớn. Như vậy, phản ứng thu nhiệt xảy ra thuận lợi khi nhiệt độ cao (T lớn), và $\Delta S > 0$ đủ lớn (các phản ứng khí kèm theo sự tăng số mol). Ngược lại, trong các phản ứng xảy ra giữa các chất rắn hoặc lỏng ở nhiệt độ thấp và không có sự thay đổi số phân tử thì T và ΔS có giá trị nhỏ, thành phần $T\Delta S$ có thể bỏ qua, lúc đó $\Delta G = \Delta H$ nên nhiệt độ thấp làm thuận lợi cho phản ứng phát nhiệt.

Hiện nay đã có sẵn những bảng giá trị sinh nhiệt và entropi (ở 25°C và 1 atm) của nhiều chất. Theo dữ kiện ở những bảng đó ta có thể dễ dàng tính được ΔH và ΔS trong phương trình (1.12), rồi từ đó tính ΔG trong phương trình $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Muốn tính ΔG ở những nhiệt độ khác nhiệt độ tiêu chuẩn thì cần phải biết thêm nhiệt dung.

Sự phụ thuộc hằng số cân bằng vào nhiệt độ được biểu diễn bằng các phương trình sau :

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (1.27)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (1.28)$$

Thực ra, hiệu ứng nhiệt của phản ứng còn phụ thuộc vào nhiệt độ, sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng định luật Kiếcsốp :

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \sum_{i=1}^{k} \nu_i C_{vi} dT \tag{1.29}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \sum_{i=1}^{k} \nu_i C_{pi} dT \tag{1.30}$$

trong đó C_{vi} và C_{pi} là nhiệt dung đẳng tích và nhiệt dung đẳng áp của chất thứ i tham gia phản ứng, ν_i là số mol tương ứng.

1.7.2 Động hóa học

Động hóa học nghiên cứu tốc độ của phản ứng trong những điều kiện nhất định và xác định các yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ đó, như nồng độ các chất tham gia phản ứng, nhiệt độ, xúc tác. Từ các dữ kiện nghiên cứu động hóa học ta có thể có thêm thông tin về cơ chế phản ứng cũng như về hoạt tính hóa học của các chất tham gia phản ứng.

a) Tốc độ phản ứng

Có thể biểu diễn tốc độ phản ứng v như là độ biến thiên lượng chất phản ứng theo thời gian t. Nếu dùng nồng độ c của các chất đầu để đo lượng chất thì tốc độ được biểu diễn bằng độ giảm nồng độ c trong đơn vị thời gian.

$$v = -\frac{dc}{dt} \tag{1.31}$$

việc thêm dấu trừ (–) ở vế phải là để $v > 0$.

Một khái niệm động học khác là phân tử số. Phân tử số là số phân tử tham gia phản ứng cơ bản. Về mặt này phản ứng được phân thành phản ứng đơn, lưỡng và tam phân tử. Một khái niệm nữa là bậc phản ứng. Bậc phản ứng là số mũ ở nồng độ trong phương trình tốc độ. Đối với phản ứng bậc 1 ta có :

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \tag{1.32}$$

k là hệ số tỉ lệ, được gọi là hằng số tốc độ phản ứng.

Tốc độ của phản ứng bậc 2 được biểu diễn bằng phương trình :

$$v = -\frac{dc_1}{dt} = kc_1c_2 \tag{1.33}$$

Trong trường hợp một chất tham gia phản ứng hoặc 2 chất có nồng độ bằng nhau thì

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^2 \tag{1.34}$$

Trong các phương trình trên số mũ nồng độ của mỗi chất là bậc riêng theo chất đó. Tổng các bậc riêng trong phương trình động học là bậc chung của phản ứng. Rõ ràng, chỉ trong trường hợp các phản ứng đơn giản (cơ bản) thì phân tử số mới trùng với bậc chung của phản ứng. Sự khác nhau giữa tổng các hệ số tỉ lượng trong phương trình hóa học và bậc phản

ứng là do phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn và các giai đoạn lại xảy ra với những tốc độ khác nhau. Như đã biết, bao giờ giai đoạn chậm nhất cũng là giai đoạn quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình và do đó bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm chỉ tương ứng với bậc của giai đoạn chậm nhất chứ không tương ứng với tất cả các giai đoạn của phản ứng.

Thí dụ : phản ứng thuỷ phân *tert*-butyl clorua (trong dung môi bất kì) thành ancol xảy ra qua hai giai đoạn.

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + H^+$$

Giai đoạn thứ nhất là ion hóa *tert*-butyl clorua được thực hiện rất chậm. Đây là phản ứng bậc 1(*). Tốc độ của giai đoạn này được đo bằng độ giảm nồng độ *tert*-butyl clorua hoặc bằng độ tăng nồng độ H^+ theo thời gian. Giai đoạn thứ hai là phản ứng của cation $(CH_3)_3C^+$ với nước xảy ra nhanh và không quyết định tốc độ phản ứng tổng cộng. Vì vậy, phản ứng thuỷ phân trên xảy ra theo quy luật của phản ứng bậc một.

Trong một số phản ứng, khi một trong các chất đầu được lấy quá dư, sự thay đổi nồng độ quá nhỏ nên thực tế được coi như nồng độ không đổi. Do vậy nồng độ của chất này là một bộ phận của hằng số chứ không xuất hiện trong công thức toán học của tốc độ phản ứng.

Khi tích phân phương trình (1.30) từ thời điểm t_o đến t ta sẽ có biểu thức biểu diễn hằng số tốc độ phản ứng bậc 1.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C} \tag{1.35}$$

Thứ nguyên của hằng số tốc độ phản ứng bậc một là t^{-1}. Với phản ứng bậc hai khi $C_1 = C_2 = C$ thì dạng tích phân của phương trình 1.31 như sau :

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}\right) \tag{1.36}$$

Thứ nguyên của hằng số tốc độ phản ứng bậc hai là $c^{-1}\ t^{-1}$. Trong trường hợp tổng quát $C_1 \neq C_2$ ta có :

$$k = \frac{1}{t\,(C_2^o - C_1^o)} \ln \frac{C_1^o\ C_2}{C_1 C_2^o} \tag{1.37}$$

Các phản ứng đồng phân hoá, tautome hoá, ion hóa và phản ứng phân huỷ đồng li là những phản ứng bậc 1.

Phản ứng bậc 2 là kiểu phản ứng phổ biến nhất, thí dụ như phản ứng trao đổi trong dãy các dẫn xuất halogen bậc một dưới tác dụng của OH^-, CN^-, $RCOO^-$ ...

(*) *Nói đúng hơn, đó là phản ứng giả bậc một vì dung môi với lượng dư lớn dùng để sonvat hoá ion là một phần tử tham gia ion hoá rất tốt.*

Phản ứng bậc 3 ít gặp hơn, tốc độ của phản ứng bậc 3 tỉ lệ với tích nồng độ của ba chất :

$$-\frac{dc_1}{dt} = k\, C_1\, C_2\, C_3 \qquad (1.38)$$

Ngoài ra, còn có phản ứng bậc không khi phản ứng có tốc độ không phụ thuộc nồng độ, đồng thời còn có cả những phản ứng mà bậc được biểu diễn bằng một phân số.

Đối với phản ứng thuận nghịch, khi cân bằng đã được thiết lập thì tốc độ của phản ứng thuận sẽ bằng tốc độ của phản ứng nghịch. Trạng thái không cân bằng là trạng thái của hệ đang chuyển dịch theo hướng của phản ứng có tốc độ lớn hơn. Xuất phát từ đây, đối với các phản ứng cơ bản thuận nghịch ta có thể thiết lập mối quan hệ giữa hằng số cân bằng và hằng số tốc độ của các phản ứng thuận và nghịch. Khi cân bằng :

$$v_{thuận} = v_{nghịch} \qquad (1.39)$$

$$k_{thuận}\, C_{A_1}\, C_{A_2} = k_{nghịch}\, C'_{A_1}\, C'_{A_2} \qquad (1.40)$$

$$\frac{C'_{A_1}\, C'_{A_2}}{C_{A_1}\, C_{A_2}} = \frac{k_{thuận}}{k_{nghịch}} = K \qquad (1.41)$$

b) Thuyết tốc độ phản ứng

b_1) Thuyết va chạm

Dựa trên cơ sở của thuyết động học chất khí, Areniuyt đưa ra phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ :

$$k = PZ_0 e^{-E/RT} \qquad (1.42)$$

trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng, PZ_0 là thừa số trước hàm mũ, được xác định bằng thực nghiệm, đối với một phản ứng cho sẵn và trong các điều kiện cho sẵn nó không thay đổi. R là hằng số khí bằng 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. T là nhiệt độ tuyệt đối ; E là năng lượng mà phân tử cần có để trở thành phân tử hoạt động, được gọi là năng lượng hoạt hoá. Z_0 là thừa số tần số va chạm của các phân tử phản ứng, ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển Z_0 gần bằng 3.10^{11} $l.mol^{-1}.s^{-1}$ đối với phản ứng lưỡng phân tử. P là thừa số xác suất hay còn gọi là thừa số không gian ($P \leq 1$), đây là thừa số hiệu chỉnh, có nghĩa là chỉ những va chạm giữa các phân tử được định hướng tương hỗ một cách thuận lợi mới là những va chạm hiệu quả.

Theo thuyết va chạm, điều kiện cần để cho hai phân tử phản ứng với nhau khi có va chạm lưỡng phân tử là năng lượng tổng cộng của chúng phải lớn hơn năng lượng trung bình của các phân tử một đại lượng bằng E kJ/mol (hình 1.22).

Sự biến thiên hằng số tốc độ k theo nhiệt độ chủ yếu được quyết định bởi thừa số $e^{-E/RT}$ vì Z_0 chỉ biến đổi rất ít theo nhiệt độ và kích thước phân tử. Trong những điều kiện khác như nhau, phản ứng có E càng nhỏ thì tốc độ càng lớn. Nhiệt độ cần thiết để một phản ứng đạt được một tốc độ nhất định sẽ càng cao nếu E càng lớn.

Dựa vào thực nghiệm người ta có thể xác định được năng lượng hoạt hóa E của phản ứng. Cụ thể là đo k của phản ứng ở một số nhiệt độ khác nhau và thiết lập đường biểu diễn sự phụ thuộc giữa lnk và 1/T. Bởi vì từ phương trình 1.42 ta có :

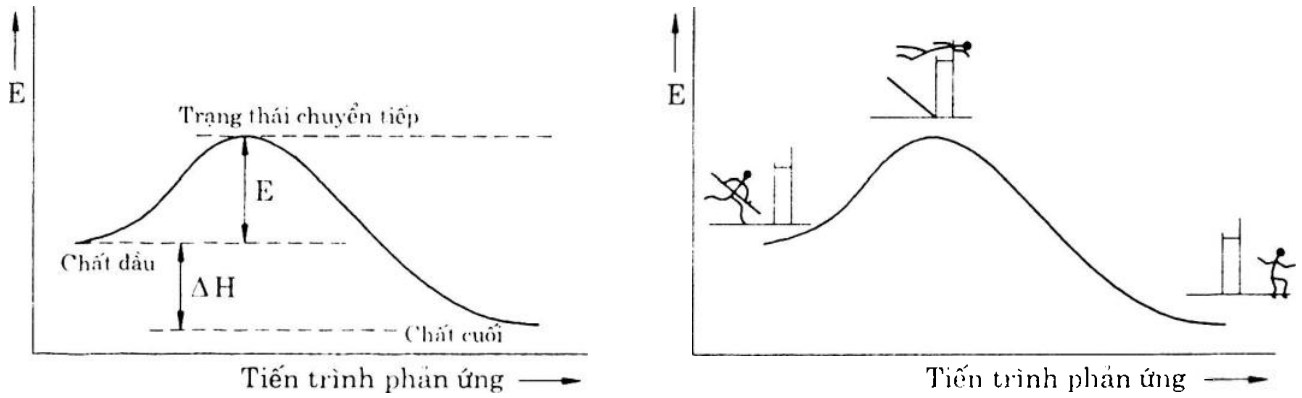
$$\ln k = \ln PZ_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (1.43)$$

cho nên tang của góc tạo bởi đường biểu diễn và trục hoành là –E/R.

Thuyết va chạm không giải thích được cặn kẽ nhiều phản ứng, nhất là những phản ứng trong dung dịch. Vì vậy, từ khi có cơ học lượng tử, thuyết này dần dần nhường chỗ cho những quan niệm lượng tử về sự hoạt hoá.

b_2) Thuyết trạng thái chuyển tiếp

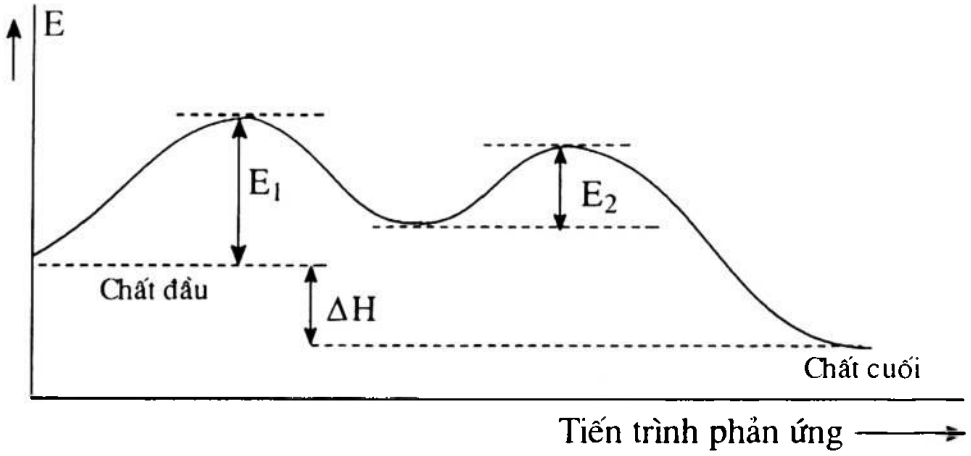
Áp dụng các phương pháp lượng tử và thống kê, thuyết trạng thái chuyển tiếp xác định một cách định lượng bản chất của sự hoạt hóa các phân tử trong phản ứng (Lơnđơn, Laidle, Ayrinh). Tương tự như thuyết va chạm, *thuyết trạng thái chuyển tiếp* (còn gọi là *thuyết phức hoạt động*) xuất phát từ giả thiết rằng các phân tử va chạm nhau chỉ có thể phản ứng khi nào chúng có năng lượng đủ lớn so với năng lượng trung bình của các phân tử ban đầu. Hệ các phân tử đi vào phản ứng hóa học phải vượt quá "đồi năng lượng" với độ cao năng lượng E, mà một cách hình ảnh có thể so sánh tiến trình phản ứng với việc nhảy cao của một vận động viên (x. hình 1.22).



Hình 1.22 Giản đồ năng lượng của phản ứng phát nhiệt và sự hình tượng hóa giản đồ

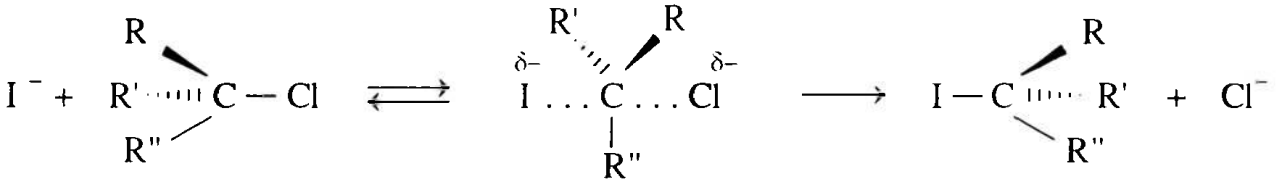
Trạng thái của hệ ở đỉnh "đồi" như trên là trạng thái có năng lượng cao cực đại, được gọi là **trạng thái chuyển tiếp** hay là **phức hoạt động**.

Trạng thái chuyển tiếp khác các hợp chất hóa học thông thường và khác các hợp chất trung gian ở chỗ trạng thái chuyển tiếp có cực đại về năng lượng còn sản phẩm trung gian và hợp chất hóa học thông thường dù là ít bền chăng nữa cũng vẫn có cực tiểu năng lượng trên giản đồ (x. hình 1.23).



Hình 1.23 Giản đồ năng lượng của phản ứng phát nhiệt hai giai đoạn

Ta hãy làm sáng tỏ cấu tạo của trạng thái chuyển tiếp qua thí dụ về phản ứng lưỡng phân tử giữa natri iođua và ankyl clorua.



Ở trạng thái chuyển tiếp nguyên tử cacbon hình như có hóa trị năm, nhưng liên kết của nó với hai nguyên tử halogen chưa phải là liên kết hoàn chỉnh như trong ankyl halogenua. Những liên kết C...I và C...Cl trong trạng thái chuyển tiếp đều dài và yếu hơn nhiều so với các liên kết C – I và C – Cl bình thường. Các góc hóa trị RCR', R'CR" và RCR" không phải bằng 109° mà bằng 120°, do đó nhóm RR'R"C trở thành phẳng.

Thuyết trạng thái chuyển tiếp cho rằng từ trạng thái chuyển tiếp có thể có hai con đường : trở về chất đầu hay là chuyển thành sản phẩm. Giữa trạng thái chuyển tiếp và chất đầu có một sự cân bằng với hằng số cân bằng $K^{\neq}$.

$$\text{Chất đầu} \overset{K^{\neq}}{\rightleftharpoons} \text{Trạng thái chuyển tiếp}$$

Áp dụng các phương pháp thống kê, người ta đã tìm ra biểu thức về quan hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng k và hằng số cân bằng $K^{\neq}$:

$$k = k_B.T/h \; . \; K^{\neq} \qquad (1.44)$$

trong đó k_B là hằng số Bonzơman và h hằng số Plăng.

Như vậy k_B/h là một đại lượng không đổi ; đối với bất kì một phản ứng nào ở 300 K người ta cũng được $k_BT/h = 6.10^{12}\ s^{-1}$.

Tương tự như bất kì một hằng số cân bằng nào khác, hằng số cân bằng $K^{\neq}$ phải tuân theo phương trình cơ bản của trạng thái cân bằng. Cụ thể là :

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln K^{\neq} \qquad (1.45)$$

hay là $$K^{\neq} = e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \quad (1.46)$$

trong đó $\Delta G^{\neq}$ là năng lượng tự do hoạt hoá. Thay vào phương trình (1.44) ta được :

$$k = k_B T/h . e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \quad (1.47)$$

Phương trình này cho thấy rằng hằng số tốc độ của phản ứng (k) là hàm của công $(-\Delta G^{\neq})$ cần để chuyển phân tử từ trạng thái đầu đến trạng thái chuyển tiếp. Do đó không phải năng lượng hoạt hóa mà năng lượng tự do hoạt hóa mới là yếu tố cơ bản quyết định tiến trình phản ứng.

Tiếp tục áp dụng các nguyên tắc của nhiệt động học vào trạng thái chuyển tiếp ta có thể viết :

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \quad (1.48)$$

thay vào phương trình (1.47) ta được :

$$k = k_B T/h . e^{(T\Delta S^{\neq} - \Delta H^{\neq})/RT} = k_B T/h \; e^{S^{\neq}/R} . e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \quad (1.49)$$

trong đó năng lượng tự do hoạt hóa $\Delta G^{\neq}$ được tách ra thành hai đại lượng : entanpi hoạt hóa $\Delta H^{\neq}$ và entropi hoạt hóa $\Delta S^{\neq}$. Giữa các đại lượng này với các thông số trong phương trình Areniuyt có sự liên hệ :

$$\Delta H^{\neq} = E - RT \quad (1.50)$$

$$k_B T/h . e^{\Delta S^{\neq}/R} = PZ_o \quad (1.51)$$

Những biểu thức trên cho thấy rằng entanpi hoạt hóa không khác mấy so với năng lượng hoạt hóa E vì rằng ở những nhiệt độ dưới 500 K thì RT < 1 kcal/mol. Như vậy, thừa số trước hàm mũ phản ánh xác suất chuyển các chất đầu vào trạng thái chuyển tiếp.

1.7.3 Xúc tác

Xúc tác là hiện tượng làm thay đổi tốc độ phản ứng hóa học khi có mặt những chất tham gia vào các giai đoạn trung gian của phản ứng theo nhiều chu kì, nhưng không bị biến hóa và không bị tiêu hao sau quá trình phản ứng. Những chất làm thay đổi tốc độ phản ứng như trên được gọi là **chất xúc tác.**

Chất xúc tác có thể ở các trạng thái khác nhau : khí, lỏng, rắn và dưới dạng các đơn chất và hợp chất khác nhau như oxit, muối, axit – bazơ, kim loại và các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác. Ngoài ra, mọi tạp chất bất ngờ như bụi, bề mặt thành bình, các sản phẩm trung gian của phản ứng cũng có thể gây nên tác dụng xúc tác. Phản ứng xúc tác rất phổ biến và thường khó phân biệt với phản ứng không có xúc tác. Khi thêm chất xúc tác vào, nếu quá trình được thúc đẩy nhanh hơn, ta có **xúc tác dương,** nếu làm chậm phản ứng ta có **xúc tác âm.** Đôi khi phản ứng tiến hành không cần đưa vào chất xúc tác mà nhờ tác dụng xúc tác của sản phẩm phản ứng, quá trình này được gọi là **tự xúc tác.**

Chất xúc tác không ảnh hưởng đến cân bằng, tức là không làm thay đổi hằng số cân bằng và nồng độ cân bằng. Chất xúc tác không thể là nguồn cung cấp năng lượng tự do, nó chỉ xúc tiến quá trình thiết lập cân bằng nhiệt động.

Các chất xúc tác phân biệt nhau bởi đặc tính chọn lọc cao. Chẳng hạn với nhôm oxit ở 350 – 360°C thì sẽ xảy ra phản ứng tách nước của etanol :

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Còn với sự có mặt của đồng ở 200 – 250°C thì xảy ra phản ứng tách hiđro :

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

Nếu không có mặt của xúc tác thì cả hai phản ứng đều chạy song song, nhưng chậm.

Tuỳ theo chất xúc tác và các chất phản ứng ở cùng pha hay khác pha mà người ta chia ra xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể. Những chất xúc tác đồng thể là các dung dịch axit, bazơ, muối và nhất là muối của các nguyên tố chuyển tiếp (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,...) còn các chất xúc tác dị thể thường dùng là các kim loại chuyển tiếp và oxit của chúng, các sunfua và nhiều hợp chất khác nữa.

Đặc biệt, các xúc tác sinh học (enzim) có độ chọn lọc cao. Sự chọn lọc không những phụ thuộc vào bản chất của chất xúc tác, mà còn phụ thuộc cả vào điều kiện sử dụng chúng. Trong cơ thể của động vật và thực vật có nhiều phản ứng khác nhau xảy ra dưới tác dụng của xúc tác enzim. Enzim là những chất xúc tác hữu cơ có bản chất protein và có đặc tính chuyển tiếp giữa xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể nhưng gần với đặc tính dị thể hơn, nên hiện nay các phản ứng enzim được gọi là phản ứng vi dị thể.

Dưới đây chúng ta sẽ lần lượt xét các loại phản ứng xúc tác khác nhau.

a) Xúc tác axit – bazơ đồng thể

Trong hóa hữu cơ có nhiều phản ứng được xúc tác bằng axit hoặc bazơ. Thí dụ phản ứng este hoá, các phản ứng thủy phân este và các dẫn xuất khác của axit cacboxylic, phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl, ngưng tụ Claisen, Peckin... Nói đến xúc tác axit – bazơ tức là nói đến sự tương tác giữa axit và bazơ ở trong hệ, do đó chúng ta cần nhắc lại một số khái niệm về axit và bazơ.

Việc am hiểu các lý thuyết axit và bazơ là cơ sở quan trọng để hiểu biết sâu sắc nhiều phản ứng hữu cơ. Do đó, chúng ta cần xem xét chính xác các thuật ngữ *axit* và *bazơ*. Mọi người đều dễ dàng thừa nhận H_2SO_4 là một axit và NaOH là một bazơ. Thế còn BF_3 là axit hay bazơ ? và cũng có câu hỏi như vậy đối với etilen ($H_2C = CH_2$) ? Để trả lời cho những câu hỏi này, chúng ta cần phải biết ba định nghĩa khác nhau về axit và bazơ : Định nghĩa của Areniuyt, định nghĩa của Bronstet – Laory và định nghĩa của Liuyt.

a_1) Thuyết chuyển dịch proton

Theo thuyết điện li của Areniuyt (1887), axit là những chất phân li trong nước cho các ion H_3O^+. Các axit mạnh như axit sunfuric (H_2SO_4) phân li mạnh hơn các axit yếu hơn, thí dụ axit axetic (CH_3COOH), còn bazơ là những chất khi phân li trong nước cho OH^-.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

Axit sunfuric

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Axit axetic

Bazơ mạnh như NaOH phân li tốt hơn các bazơ yếu hơn, như $Mg(OH)_2$ chẳng hạn.

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

Định nghĩa của Areniuyt là một đóng góp quan trọng cho việc hiểu biết về nhiều axit và bazơ, nhưng không giải thích được khả năng phản ứng của những chất như amoniac (NH_3). Amoniac được dùng để trung hoà axit, nhưng trong công thức phân tử không có nhóm hiđroxyl.

Để khắc phục những hạn chế nêu trên, đã xuất hiện thuyết Bronstet – Laory (1923). Theo định nghĩa của Bronstet – Laory, axit là chất có khả năng cho proton và bazơ là chất có khả năng nhận proton.

Như đã biết, tất cả các axit Areniuyt đều có khả năng cho proton và như vậy chúng đều là axit Bronstet. Tất cả các bazơ Areniuyt đều chứa nhóm OH^- có khả năng nhận proton, do đó chúng cũng là các bazơ Bronstet.

Định nghĩa của Bronstet – Laory về axit và bazơ được dùng rộng rãi trong hóa hữu cơ.

Như vậy, quan niệm của Bronstet bao trùm tất cả các axit và bazơ thông thường theo Areniuyt.

Bổ sung cho các axit và bazơ Areniuyt, định nghĩa của Bronstet – Laory bao gồm cả những chất không có ion hiđroxyl, nhưng có thể nhận proton. Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về các axit cho bazơ proton ; trong số bốn bazơ, NaOH là một bazơ theo định nghĩa của Areniuyt và theo cả Bronstet – Laory. Những bazơ còn lại phù hợp với định nghĩa Bronstet – Laory, nhưng không phù hợp với định nghĩa của Areniuyt, bởi vì chúng không có ion hiđroxyl.

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + HOH$$

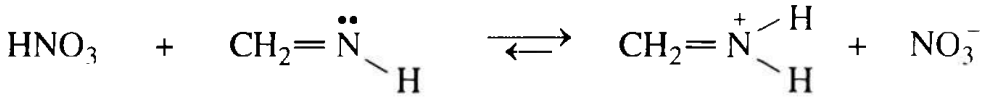
Chất cho proton Chất nhận proton

$$H_2SO_4 + :NH_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + H-\overset{+}{N}H_3$$

Chất cho proton Chất nhận proton

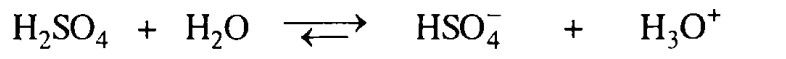
$$HCl + CH_2=CH-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + Cl^-$$

Chất cho proton Chất nhận proton

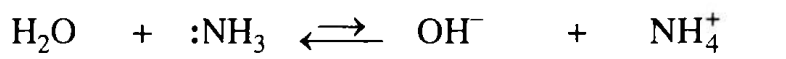


Chất cho proton Chất nhận proton

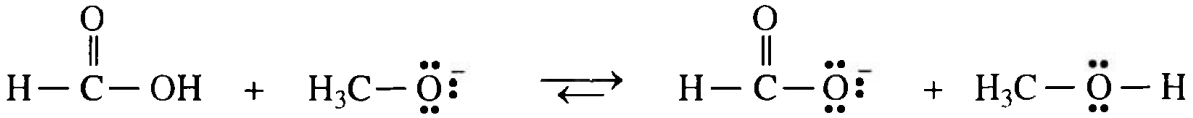
Khi một bazơ nhận proton, nó có khả năng cho đi proton đó : Như vậy nó đã trở thành một axit. Khi một axit cho đi proton của mình, nó có khả năng nhận lại proton đó : Như vậy nó đã trở thành một bazơ. Một trong những điểm quan trọng nhất của định nghĩa Bronstet – Laory là khái niệm *axit và bazơ liên hợp*. Thí dụ, NH_4^+ và NH_3 là cặp axit – bazơ liên hợp. NH_3 là bazơ ; khi tiếp nhận proton nó được chuyển thành NH_4^+ là axit liên hợp của NH_3. Nhiều chất, như nước chẳng hạn, có thể phản ứng như một axit hay như một bazơ. Dưới đây là một số thí dụ bổ sung về các cặp axit – bazơ liên hợp.



Axit Bazơ Bazơ liên hợp Axit liên hợp



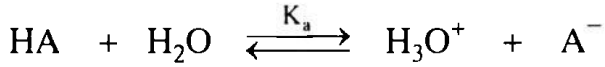
Axit Bazơ Bazơ liên hợp Axit liên hợp



Axit Bazơ Bazơ liên hợp Axit liên hợp

Lực axit và lực bazơ

Lực của axit Bronstet – Laory được biểu thị như là trong định nghĩa của Areniuyt, bằng mức độ ion hóa của nó trong nước. Dưới đây là phản ứng tổng quát của axit (HA) với nước.



axit 1 bazơ 2 axit 2 bazơ 1

Ở đây nước đóng vai trò của một bazơ. Axit liên hợp của nó là H_3O^+. Hằng số cân bằng của quá trình này được gọi là *hằng số phân li axit* K_a (hay hằng số axit)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Axit càng mạnh, càng dễ cho proton thì K_a càng lớn. Do đó hằng số axit đặc trưng cho độ mạnh của axit. Các axit mạnh ion hóa trong nước gần như hoàn toàn và các hằng số axit của chúng đều lớn hơn 1. Hầu hết các axit hữu cơ là axit yếu, với giá trị K_a nhỏ hơn 10^{-4}. Nhiều hợp chất hữu cơ là axit vô cùng yếu, chẳng hạn như metan và etan về bản chất không phải là axit, với giá trị K_a nhỏ hơn 10^{-40}.

Một phương pháp tiện lợi thường được dùng để biểu thị lực axit là sử dụng pK_a, pK_a của một axit được xác định giống như pH của một dung dịch : bằng logarit âm (cơ số 10) của K_a.

$$pK_a = -\log K_a$$

Các axit mạnh thường có giá trị pK_a vào khoảng bằng 0, và các axit yếu như hầu hết các axit hữu cơ, có giá trị pK_a lớn hơn 4. Như vậy các axit càng yếu có giá trị pK_a càng lớn. Bảng 1.12 dẫn ra các giá trị K_a và pK_a của một số hợp chất vô cơ và hữu cơ thường gặp.

Bảng 1.12 Hằng số phân li axit K_a và pK_a của một số axit Bronstet *)

Axit	Công thức	Hằng số phân li, K_a	pK_a	Bazơ liên hợp
Hiđro iođua	HI	$\sim 10^{10}$	~ -10	I^-
Hiđro bromua	HBr	$\sim 10^{9}$	~ -9	Br^-
Hiđro clorua	HCl	$\sim 10^{7}$	~ -7	Cl^-
Axit sunfuric	$HOSO_2OH$	1.6×10^{5}	$-4,8$	$HOSO_2O^-$
Ion hiđroni	$H-\overset{+}{O}H_2$	55	$-1,7$	H_2O
Hiđro florua	HF	3.5×10^{-4}	3.5	F^-
Axit axetic	CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4.7	CH_3COO^-
Ion amoni	$H-\overset{+}{N}H_3$	$5,6 \times 10^{-10}$	9,2	NH_3
Nước	HOH	$1,8 \times 10^{-16}$	15,7	HO^-
Metanol	CH_3OH	$\sim 10^{-16}$	~ 16	CH_3O^-
Etanol	CH_3CH_2OH	$\sim 10^{-16}$	~ 16	$CH_3CH_2O^-$
Isopropanol	$(CH_3)_2CHOH$	$\sim 10^{-17}$	~ 17	$(CH_3)_2CHO^-$
tert-Butanol	$(CH_3)_3COH$	$\sim 10^{-18}$	~ 18	$(CH_3)_3CO^-$
Amoniac	H_2NH	$\sim 10^{-36}$	~ 36	H_2N^-
Đimetylamin	$(CH_3)_2NH$	$\sim 10^{-36}$	~ 36	$(CH_3)_2N^-$

*) *Lực axit giảm dần từ trên xuống dưới bảng. Lực của bazơ liên hợp tăng dần từ trên xuống dưới bảng.*

Lực của bazơ được đo giống như lực axit, với việc dùng hằng số cân bằng của phản ứng thuỷ phân :

$$\underset{\text{bazơ 1}}{A^-} + \underset{\text{axit 2}}{H_2O} \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{\text{axit 1}}{HA} + \underset{\text{bazơ 2}}{OH^-}$$

Ở đây nước đóng vai trò một axit. Bazơ liên hợp của nó là OH^-.

Hằng số cân bằng K_b là hằng số phân li bazơ đối với bazơ A^-.

$$K_b = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

Logarit âm (cơ số 10) của K_b được kí hiệu bằng pK_b

$$pK_b = -\log K_b$$

Như vậy, trong quan hệ với các axit, nước là một bazơ, còn trong quan hệ với các bazơ, nước là một axit. Người ta nói nước là *chất lưỡng tính*. Sự ion hóa của nước được biểu diễn như sau :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

axit 1 bazơ 2 axit 2 bazơ 1

với hằng số cân bằng

$$K_{H_2O} = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14} \text{ (ở } 24^oC)$$

Trong dung dịch trung tính, các nồng độ của H_3O^+ và OH^- là bằng nhau.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}M$$

Như vậy, một dung dịch trung tính có pH bằng 7, dung dịch axit có pH nhỏ hơn 7, và dung dịch bazơ có pH lớn hơn 7.

Khi nhân K_a với K_b, ta có thể dễ dàng nhận thấy tính axit của một axit có quan hệ với tính bazơ liên hợp như thế nào.

$$(K_a)\,(K_b) = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$(K_a)\,(K_b) = 10^{-14} = K_{H_2O}$$

Tích số của hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit – bazơ liên hợp bằng tích số ion của nước.

Đối với mọi cặp axit – bazơ liên hợp, ta đều có

$$pK_a + pK_b = -\log 10^{-14} = 14$$

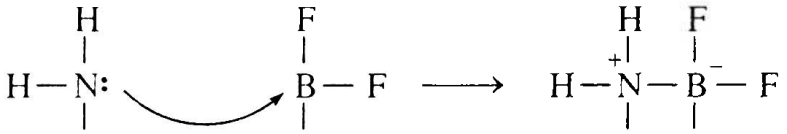
Từ hệ thức này ta thấy rõ rằng khi axit càng mạnh (pK_a nhỏ) thì bazơ liên hợp của nó càng yếu (pK_b lớn). Ngược lại, khi axit càng yếu, thì bazơ liên hợp của nó càng mạnh.

a_2) Thuyết axit – bazơ tổng quát (axit và bazơ Liuyt)

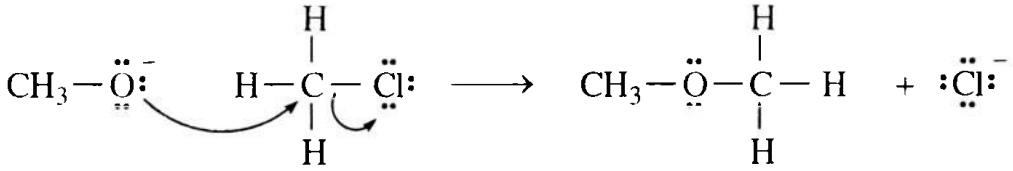
Thuyết Bronstet – Laory về axit và bazơ dựa vào sự chuyển dịch proton từ axit đến bazơ. Bazơ dùng cặp electron tự do để tạo liên kết với proton. Nhưng Liuyt (1923) lại cho rằng loại phản ứng này không cần proton : Một bazơ có thể dùng cặp electron của mình để tạo liên kết với nguyên tử thiếu hụt electron. Nói cách khác axit là chất có khả năng nhận cặp electron và bazơ là chất có khả năng cho cặp electron. Bởi vì axit Liuyt nhận cặp

electron nó còn được gọi là *chất electrophin*. Bazơ Liuyt được gọi là *chất nucleophin*, bởi vì nó chuyển dịch electron đến phần nhân với obitan trống. Như vậy thuyết Liuyt đã tổng quát hóa khái niệm về axit và bazơ. Các phản ứng không có sự trao đổi proton cũng thuộc loại phản ứng axit – bazơ. Tuy nhiên, trong thực tế thuật ngữ bazơ vẫn giữ nguyên ý nghĩa cũ của nó, còn thuật ngữ axit được mang thêm nội dung mới. Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về phản ứng axit – bazơ của Liuyt. Các mũi tên cong thường được dùng để chỉ sự chuyển dịch các electron, thường từ chất nucleophin đến chất electrophin.

Chất nucleophin chất electrophin Liên kết được tạo thành



Chất nucleophin chất electrophin Liên kết được tạo thành



Chất nucleophin chất electrophin Liên kết được tạo thành

a_3) Axit và bazơ cứng và mềm

Sự phát triển thuyết Liuyt đưa đến sự thiết lập nguyên lý axit và bazơ cứng và mềm (nguyên lí ABCM, nguyên lí Pearson). Theo thuyết Piêcxơn các axit và bazơ được chia thành cứng và mềm (bảng 1.13).

Bảng 1.13 Các axit và bazơ cứng và mềm

Các bazơ	Các axit
Cứng	
H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, ROH, RO^-, ROR, NH_3, RNH_2, NH_2^-, RNH^-, $RCOO^-$	H^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, $AlCl_3$, CO_2, $R-\overset{+}{C}=O$
Mềm	
RSH, RSR, RS^-, HS^-, $N\equiv C^-$, H^-, I^-, R^-, $R_2C=CR_2$, benzen	Ag^+, Cu^+, Hg^{2+}, Br^+, I^+, Br_2, I_2, RHal, RCH_2^+
Trung gian	
Br^-, $C_6H_5NH_2$, pyriđin	Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, R_3C^+, $C_6H_5^+$

Axit cứng, là axit Liuyt trong đó nguyên tử nhận electron có kích thước nhỏ, điện tích dương lớn, độ âm điện lớn và độ khả phân cực thấp. **Axit Liuyt mềm** chứa nguyên tử nhận electron có kích thước lớn, điện tích dương nhỏ, độ âm điện nhỏ, độ khả phân cực cao.

Obitan phân tử trống thấp (MOTT) tham gia liên kết với obitan của chất cho cặp electron, ở axit cứng có năng lượng thấp nhất. Axit cứng nhất là proton. MOTT của axit mềm có năng lượng cao. Các axit mềm chứa các obitan trống, độ khả phân cực cao. Điện tích dương ở nguyên tử cho cặp electron.

Bazơ cứng, là những tiểu phân cho cặp electron có độ âm điện cao, độ khả phân cực thấp, khó oxi hoá. **Bazơ mềm** ngược lại, đó là những tiểu phân cho electron có độ âm điện thấp, độ khả phân cực cao, dễ oxi hoá.

Thuật ngữ "bazơ cứng" nhấn mạnh rằng hợp chất cho cặp electron giữ electron của mình chặt. Ở bazơ cứng, obitan phân tử đầy cao (MOĐC) tham gia liên kết với obitan của chất nhận cặp electron, có năng lượng thấp (phân bố gần hạt nhân nguyên tử). Các nguyên tử cho electron ở bazơ mềm là N, O, F, Cl. Các bazơ mềm giữ cặp electron hóa trị yếu hơn, MOĐC của chất cho electron có năng lượng cao. Chất cho cặp electron là các nguyên tử C, S, P, I.

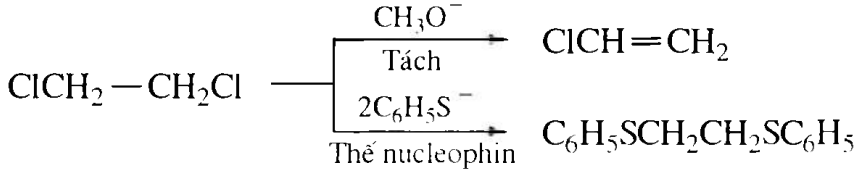
Cần lưu ý rằng khái niệm axit và bazơ "cứng" và "mềm" không trùng với khái niệm axit và bazơ "mạnh" và "yếu". Đó là những đặc trưng độc lập nhau của axit và bazơ.

Nguyên lí ABCM được dùng để mô tả định tính tính hiệu quả của quá trình tương tác axit bazơ. Đó là những tổng kết rút ra từ thực nghiệm, gồm những điểm như sau :

Axit cứng phối trí tốt với bazơ cứng, axit mềm phối trí tốt với bazơ mềm. Quan niệm của Piêcxơn dựa trên cơ sở cho rằng, tương tác giữa các obitan có năng lượng gần nhau hiệu quả hơn so với giữa các obitan có năng lượng khác nhau.

Tác dụng của nguyên lí ABCM có thể được minh hoạ qua thí dụ sau : Trong tương tác halogenankan với các chất nucleophin (cũng là các bazơ) có thể xảy ra các phản ứng cạnh tranh - thế nucleophin hoặc tách. Phản ứng thế nucleophin thực hiện bằng tương tác của chất nucleophin với nguyên tử cacbon liên kết với halogen, còn phản ứng tách cũng xảy ra sự tách proton khỏi nguyên tử cacbon bên cạnh dưới ảnh hưởng của bazơ.

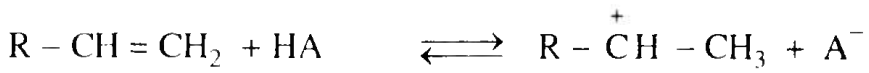
Khi tương tác 1,2-đicloetan với bazơ cứng (ion metoxit), do sự tấn công của chất phản ứng với axit cứng là proton thì chủ yếu xảy ra phản ứng tách. Bazơ mềm là ion thiophenoxit lại ưu tiên phản ứng axit mềm hơn là nguyên tử cacbon, kết quả tạo thành sản phẩm phản ứng thế nucleophin.



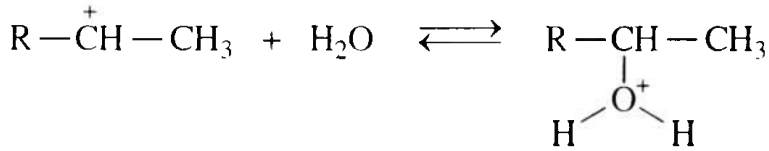
a_4) Cơ chế của phản ứng xúc tác axit - bazơ đồng thể

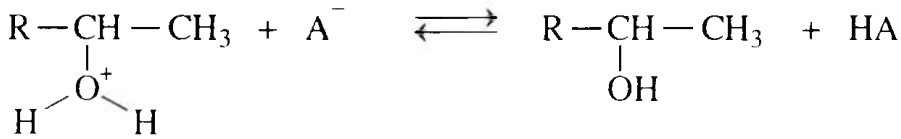
Đối với một phản ứng được xúc tác bằng axit thì cơ chất (phân tử chất phản ứng) tác dụng như một bazơ, nó chiếm lấy proton do chất xúc tác nhường cho để trở thành axit liên

hợp. Thí dụ phản ứng hiđrat hóa olefin thành ancol tiến hành qua sự tạo thành cacbocation trung gian I (axit liên hợp) :



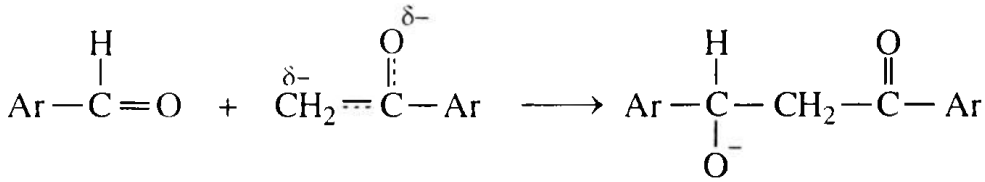
(I)

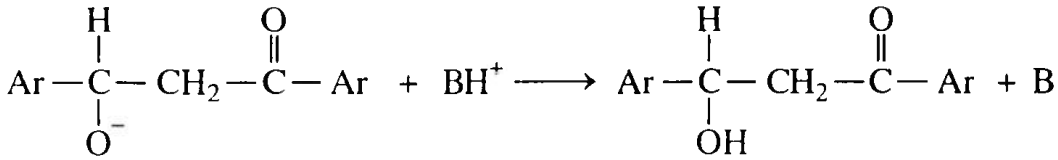




Đối với phản ứng được xúc tác bằng bazơ thì cơ chất tác dụng như một axit, nó nhường proton cho chất xúc tác và trở thành bazơ liên hợp : thí dụ phản ứng anđol hóa trong môi trường kiềm của các anđehit và xeton tiến hành qua sự tạo thành anion enolat trung gian (II) (bazơ liên hợp).

(II)





Các hợp chất được tạo thành trong phản ứng giữa chất xúc tác và cơ chất là những sản phẩm trung gian có khả năng phản ứng cao. Chúng nhanh chóng bị phân huỷ, hoặc phản ứng với dung môi, hoặc với các tác nhân khác có mặt trong dung dịch, và vì vậy chúng xuất hiện trong dung dịch với nồng độ cực kì nhỏ, đồng thời chúng không đủ bền để có thể tách ra bằng phương pháp hóa học thông thường. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, cấu tạo của các sản phẩm trung gian của phản ứng xúc tác có thể giải thích được nhờ thuyết electron, dựa trên sự đo tốc độ phản ứng, nghiên cứu bằng phổ, bằng phương pháp nghiệm lạnh, v.v...

b) Xúc tác dị thể

Phản ứng dị thể là phản ứng xảy ra trên bề mặt phân cách pha. Nhiều phản ứng giữa các chất khí, chất lỏng xảy ra trên bề mặt các chất xúc tác rắn có ý nghĩa thực tế rất lớn. Phản ứng xúc tác dị thể là cơ sở cho nhiều quá trình công nghiệp như công nghiệp sản xuất

amoniac, axit sunfuric, axit nitric, metanol, của các quá trình oxi hoá, hidro hoá, khử hoá, crackinh, v.v...

Trước khi nói đến phản ứng hóa học trên bề mặt chất xúc tác ta cần điểm qua vài nét về sự hấp phụ.

b_1) Sự hấp phụ

Hấp phụ là sự tập trung chất trên bề mặt phân chia giữa các pha. Có hai loại hấp phụ : hấp phụ vật lí và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lí là sự hút giữ phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt bằng lực vật lí (lực Van đe Van). Đặc điểm của quá trình này là cân bằng hấp phụ được thiết lập nhanh, quá trình hấp phụ là thuận nghịch, nhiệt hấp phụ nhỏ (gần với nhiệt bay hơi) và độ hấp phụ giảm khi tăng nhiệt độ. Nói chung hấp phụ vật lí không có ý nghĩa trực tiếp đối với xúc tác.

Trong hấp phụ hóa học lực hút giữ phân tử và bề mặt chất hấp phụ rắn là lực liên kết hóa học. Độ hấp phụ hóa học tăng theo nhiệt độ. Quá trình xảy ra chậm, có thể xác định tốc độ quá trình bằng chính những phương pháp xác định tốc độ phản ứng và từ đó tính ra năng lượng hoạt hóa hấp phụ. Vì vậy, hiện tượng này còn có tên là hấp phụ hoạt hoá. Nhiệt hấp phụ hóa học lớn và phụ thuộc nhiều vào bản chất chất bị hấp phụ và chất hấp phụ rắn.

Thí dụ ở 0°C, nhiệt hấp phụ N_2 trên Cr_2O_3 là 8 kcal/mol, nhiệt hấp phụ O_2 trên Cr_2O_3 là 50 kcal/mol, còn nhiệt hấp phụ O_2 trên bột sắt dùng làm xúc tác tổng hợp amoniac ở −183°C là 120 kcal/mol. Độ lớn của nhiệt hấp phụ chứng tỏ rằng có sự hình thành liên kết hóa học giữa phân tử các chất bị hấp phụ và các nguyên tử trên bề mặt chất xúc tác. Nhiệt hấp phụ O_2 trên bột sắt xúc tác (120 kcal/mol) lớn gấp đôi sinh nhiệt của FeO. Nhiệt hấp phụ O_2 trên than hoạt tính ở 450°C thì lại gần gấp đôi sinh nhiệt của CO_2 từ cacbon rắn và gần bằng sinh nhiệt tính được của CO_2 từ cacbon khí và O_2. Như vậy, nghĩa là trong khi tạo ra CO_2 từ cacbon rắn một phần nhiệt thoát ra đã dùng để phá vỡ liên kết C – C. Còn trong hấp phụ hóa học không có sự phá vỡ liên kết mạng lưới. Toàn bộ hoặc phần lớn nhiệt tạo ra liên kết giữa phân tử chất bị hấp phụ và nguyên tử bề mặt chất xúc tác đều được giải phóng.

b_2) Bề mặt hoạt động của chất xúc tác

Không phải tất cả các phần của bề mặt chất xúc tác tham gia quá trình xúc tác với mức độ như nhau. Khi đo nhiệt hấp phụ người ta nhận thấy rằng nhiệt hấp phụ của lượng khí ban đầu lớn hơn nhiều so với nhiệt hấp phụ của những lượng khí bị hấp phụ tiếp theo. Lúc đầu những phần bề mặt có hoạt tính lớn nhất tham gia quá trình hấp phụ nên giải phóng lượng nhiệt hấp phụ lớn. Phần bề mặt này gọi là phần bề mặt hoạt động. Khi phần bề mặt hoạt động đã bị che phủ, nhiệt hấp phụ của những lượng khí tiếp theo giảm hẳn đi. Phần bề mặt hoạt động phụ thuộc nhiều yếu tố, vì vậy không những độ lớn của bề mặt tổng cộng mà ngay cả phương pháp chế tạo, nhiệt độ cực đại mà chất xúc tác đã bị xử lí trong quá trình chế tạo, thời gian chất xúc tác đã hoạt động cũng đều ảnh hưởng mạnh đến hoạt tính của một chất xúc tác rắn.

Có nhiều giả thuyết về các trung tâm hoạt động của bề mặt chất xúc tác. Có giả thuyết cho rằng những trung tâm đó là những đỉnh nhọn, cấu tạo từ một số nhỏ các nguyên tử của các tinh thể, có thể là những cạnh tinh thể. Các giả thuyết khác lại cho rằng đó là những chỗ lồm trên bề mặt, những vết nứt rạn, những mao quản hoặc các khiếm khuyết của mạng. Đôi khi thêm một lượng nhỏ chất lạ gọi là chất kích thích sẽ làm tăng mạnh số các trung tâm hoạt động của chất xúc tác. Có thể cho rằng chất kích thích đã tạo thêm các cạnh, các tổ chức không cân bằng trong mạng, do vậy làm tăng số các trung tâm hoạt động.

Một vấn đề nữa là chất độc xúc tác. Chất độc xúc tác thực chất là chất bị hấp phụ mạnh hơn các chất tham gia phản ứng. Phân tử các chất phản ứng không thể đẩy chúng khỏi bề mặt. Đôi khi chỉ một lượng nhỏ chất độc, lượng này chỉ đủ phủ một phần nhỏ bề mặt có hoạt tính xúc tác mạnh nhất cho nên đã làm mất hoàn toàn hoạt tính của chất xúc tác.

b_3) Phản ứng hóa học trên bề mặt chất xúc tác

Các phản ứng hóa học trong xúc tác dị thể xảy ra ở lớp hấp phụ hóa học đơn phân tử (Lăngmuya) trên bề mặt chất xúc tác. Trong các phản ứng ấy lực tương tác là lực hút tĩnh điện giữa các tiểu phân khác dấu hoặc là lực tạo thành liên kết cộng hóa trị.

Trong hấp phụ hóa học, bề mặt kim loại được coi như có hóa trị tự do, nghĩa là các obitan ngoài cùng của nguyên tử hoặc còn hoàn toàn tự do, hoặc chưa hoàn toàn bị chiếm. Ở các chất xúc tác axit thì lớp ngoài cùng là lớp ion. Khi rơi vào trường lực của ion hoặc nguyên tử của lớp bề mặt, phân tử các chất có thể chịu những chuyển hóa sâu sắc. Tuy nhiên, sự chuyển hóa này chỉ xảy ra trong lớp mỏng trên bề mặt nên rất khó khảo sát.

Người ta nhận thấy rằng các kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni, Pd, Pt có các obitan d không bão hoà electron có độ hoạt động xúc tác lớn nhất đối với các phản ứng hiđro hóa và đehiđro hoá. Rất có thể là electron của các obitan d ấy lập thành các liên kết cộng hóa trị hoặc phối trí với các nguyên tử hoặc phân tử của cơ chất. Các liên kết này tương tự liên kết cho - nhận trong phức của kim loại chuyển tiếp.

Người ta phân biệt hai kiểu hấp phụ hóa học trên bề mặt kim loại : hấp phụ hóa học phân tử (như O_2, N_2, CO, C_2H_4, C_2H_2, v.v...) và hấp phụ hóa học phân li. Khi được hấp phụ hóa học trên bề mặt kim loại Ni, Pt, hiđro nằm dưới dạng các nguyên tử tự do. Điều này chứng tỏ rằng các lực tham gia trong hấp phụ hóa học là rất mạnh. Trong một số trường hợp khác người ta cũng quan sát thấy sự phân li như thế. Các khí như H_2, N_2, CO, CH_4, C_2H_4 và C_2H_2 được hấp phụ hóa học trên các kim loại Ni, Ru, Pt, Fe và Os đều có khả năng khơi mào cho sự trùng hợp metyl metacrylat trong huyền phù nước. Điều này chứng tỏ sự có mặt các nguyên tử hoặc gốc tự do trên bề mặt kim loại. Khi cho hỗn hợp metan với đơteri hoặc với tetrađơterimetan đi qua xúc tác Ni ở 150°C thì sẽ xảy ra sự trao đổi đồng vị.

$$CH_4 + D_2 \longrightarrow CH_3D + HD \quad \text{và} \quad CH_4 + CD_4 \longrightarrow 2CH_2D_2$$

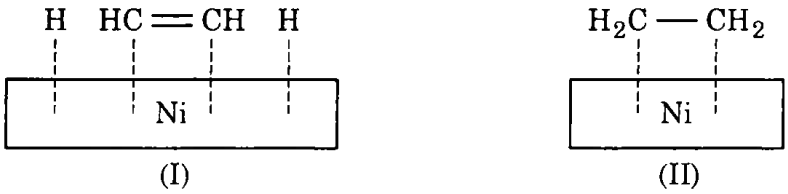
Điều này chỉ có thể giải thích là trong trạng thái hấp phụ hóa học, metan bị phân li dưới dạng $^{\bullet}CH_3$ và $^{\bullet}H$. Các nguyên tử và gốc tự do có thể dịch chuyển trên bề mặt chất xúc tác trước khi chúng kết hợp và giải hấp.

Khi cho etilen $H_2C = CH_2$ tác dụng với hiđro và đơteri với sự có mặt của xúc tác kim loại thì một mặt nó sẽ trao đổi các nguyên tử hiđro, mặt khác nó sẽ cộng hợp để tạo thành etan.

$$H_2C = CH_2 + D_2 \longrightarrow DHC = CHD + H_2$$

$$H_2C = CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C - CH_3$$

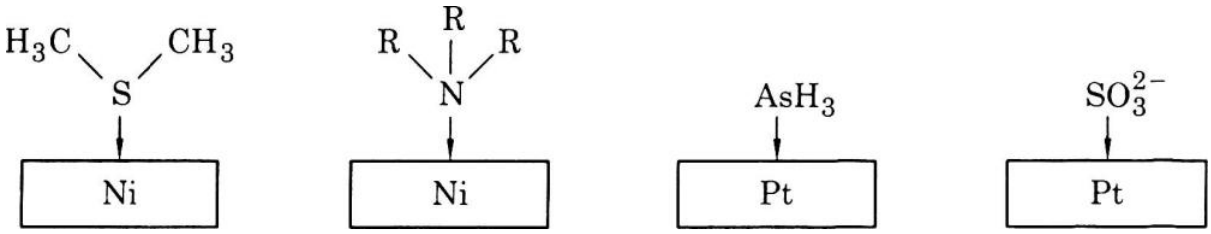
Trong phản ứng đầu xảy ra sự hấp phụ hóa học phân li (I) còn trong phản ứng thứ hai thì hấp phụ hóa học phân tử (II) do sự tham gia của các electron π của nối đôi.



(I) (II)

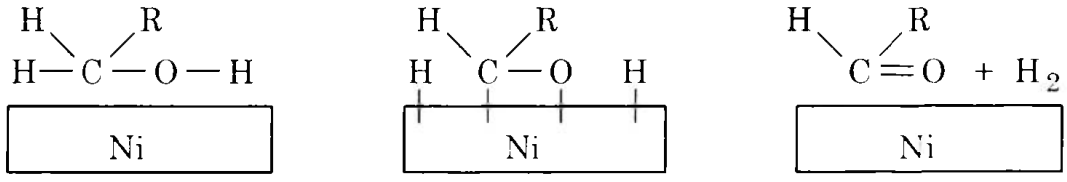
Sự hiđro hóa liên kết ba và một vài hệ vòng chứa liên kết đôi rất đặc thù về mặt lập thể, nghĩa là chỉ tạo thành một trong hai đồng phân *cis – trans*. Cách giải thích hợp lí hơn cả là phân tử được hấp phụ hóa học trên chất xúc tác chiếm vị trí xác định và như vậy các nguyên tử hiđro (được hấp phụ hóa học hoặc không hấp phụ hóa học) có thể tiến gần đến phân tử chỉ từ một phía nhất định.

Các phân tử có cặp electron không phân chia (electron p) dễ dàng tạo thành liên kết phối trí với các ion của kim loại chuyển tiếp, nó được hấp phụ hóa học trên bề mặt của những kim loại ấy nhờ các liên kết phối trí đặc biệt bền vững.

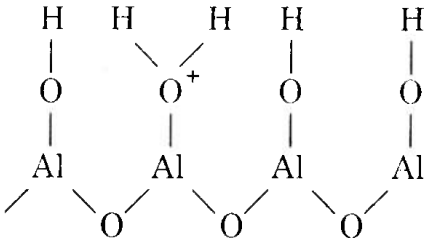


Việc tạo thành các hợp chất được hấp phụ hóa học đó giải thích vì sao nhiều hợp chất của các nguyên tố cho electron, thí dụ S, Se, N, P và As, là chất độc đối với xúc tác. Ở trạng thái hóa trị cao hơn (khi ấy chúng không có cặp electron không phân chia) các hợp chất của chính những nguyên tố ấy không phải là chất độc đối với xúc tác (ion sunfit là độc còn ion sunfat là không độc đối với xúc tác kim loại).

Chính ái lực mạnh của kim loại đối với electron giải thích cho tính hoạt động cao của chúng trong các phản ứng hiđro hóa và đehiđro hoá. Sự đehiđro hóa ancol trên bề mặt kim loại (Fe, Cu, Ni) xảy ra theo sơ đồ sau :

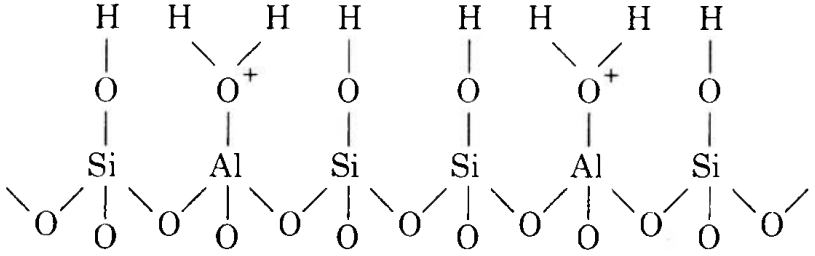


Khi có mặt chất xúc tác kiểu nhôm oxit thì ancol sẽ chuyển hóa hoàn toàn khác. Nhôm oxit chứa nhóm OH trên bề mặt (xuất phát từ hiđroxit ban đầu) và có thể liên kết proton giống như chúng liên kết trong H_3O^+.



Các chất xúc tác này là những đại phân tử axit mạnh có khả năng cho proton và tách nước khỏi ancol để tạo thành anken hoặc ete.

Người ta cũng dùng nhôm silicat tổng hợp làm xúc tác crackinh dầu mỏ. Nhôm silicat tổng hợp gồm có đioxit silic (được cấu tạo chủ yếu bằng liên kết cộng hóa trị) trong mạng của nó có một vài nguyên tử silic được thay bằng nguyên tử nhôm. Do sự thế đồng hình như vậy mà những nguyên tử nhôm có điện tích âm hình thức, làm dễ dàng cho sự liên kết proton (do axit tách ra) bằng các nguyên tử oxi bên cạnh.



c) Xúc tác enzim

Các protein có hoạt tính xúc tác được gọi là enzim. Trong thực tế, tất cả các phản ứng sinh hóa đều được xúc tác bằng enzim. Các phân tử enzim rất lớn, đến nỗi người ta vẫn chưa xác định được cấu trúc ba chiều của chúng. Theo nguyên tắc thì mỗi một phản ứng được xúc tác bằng một loại enzim đặc biệt, cho nên hầu như nếu tồn tại bao nhiêu loại phản ứng sinh hóa thì có bấy nhiêu loại xúc tác. Hơn nữa, hiện nay chỉ có một số ít enzim được nghiên cứu tỉ mỉ tới mức có thể biết được chính xác cơ chế tác dụng của chúng và gần như chưa có những enzim mà thành phần đã được biết rõ hoàn toàn. Từ đó ta thấy rằng, việc phân loại các enzim theo thành phần hoặc ngay cả theo nhóm tác dụng của chúng là rất khó khăn. Để tiện cho việc nghiên cứu, người ta phải phân loại enzim theo loại phản ứng mà chúng xúc tác, còn về tên gọi các enzim thì trừ một vài trường hợp ngoại lệ, chúng đều tận cùng bằng đuôi ase. Thí dụ protease là enzim thuỷ phân protein, amilase là enzim thuỷ phân tinh bột (amylum), xenlulase là enzim thuỷ phân xenlulozơ, v.v...

Theo cơ chế chi tiết, mỗi một phản ứng xúc tác bằng enzim là một trường hợp riêng biệt. Sự khó khăn trong việc khảo sát các phản ứng xúc tác bằng enzim là ở chỗ kích thước không bình thường và độ phức tạp của phân tử chất xúc tác. Mặc dầu vậy, nguyên tắc cơ bản của sự tác dụng của enzim có thể dễ dàng hiểu được khi dựa vào quan điểm của thuyết tốc độ phản ứng.

Enzim khác biệt với các xúc tác thông thường ở nhiều điểm. Điểm quan trọng đầu tiên thể hiện ở chỗ enzim hoạt động hơn. Ở các điều kiện tối ưu, đa số các phản ứng xúc tác xảy ra nhanh hơn vào khoảng $10^8 - 10^{11}$ lần so với khi không có mặt của enzim. Hoạt tính

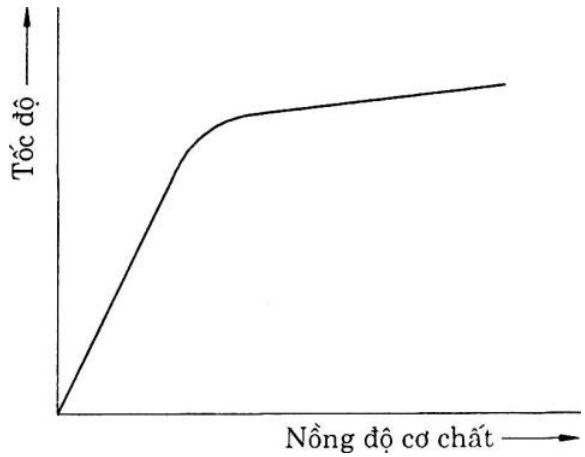
phân tử (số phân tử cơ chất được chuyển hóa bởi một phân tử enzim trong một phút) của đa số các enzim vào khoảng 1.000, đối với một số trường hợp có thể vượt quá 10^6. Như vậy, nhiều phản ứng hóa học thường chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao, hay chỉ xảy ra trong môi trường axit mạnh, bazơ mạnh, nếu có mặt các enzim thích hợp làm xúc tác thì có thể xảy ra nhanh và hoàn toàn ngay ở nhiệt độ phòng trong môi trường trung tính. Sự khác nhau quan trọng thứ hai là enzim tác dụng rất chọn lọc. Thí dụ chimotripxin không có hiệu lực đối với tất cả các amit, mà chỉ thuỷ phân amit của một số amino axit xác định. Độ chọn lọc của các enzim rất lớn, tới mức là đa số enzim chỉ tác dụng lên một trong hai dạng đối quang của raxemat của cơ chất quang hoạt, như lactatđehiđrogenaza tác dụng đặc hiệu lên axit L-lactic và không xúc tác cho sự oxi hóa axit D-lactic. Tác dụng đặc hiệu của enzim liên quan với việc cơ chất cần phải có hình dạng chính xác tương ứng với chỗ dành cho nó trong phân tử protein, bởi vì nét đặc trưng thứ ba của phản ứng được xúc tác bằng enzim gắn liền với việc tạo thành phức của enzim với cơ chất trước khi enzim bắt đầu xúc tác cho phản ứng.

Như vậy, nếu kí hiệu enzim là E, cơ chất S và phức của enzim với cơ chất là ES thì phản ứng được xúc tác bằng enzim có thể biểu diễn dưới dạng tổng quát sau :

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E + \text{Sản phẩm phản ứng}$$

Lần đầu tiên người ta phát hiện ra sự tạo thành phức của enzim với cơ chất là dựa trên sự nghiên cứu động học của phản ứng được xúc tác bằng enzim.

Sự phụ thuộc của tốc độ vào nồng độ cơ chất được trình bày trên hình 1.24.



Hình 1.24 Sự phụ thuộc của tốc độ vào nồng độ cơ chất trong phản ứng xúc tác

Khi nồng độ cơ chất nhỏ, tốc độ tuân theo sự biểu diễn thông thường.

$$v = k_3 [E] [S]$$

Tuy nhiên khi nồng độ lớn, tốc độ chỉ phụ thuộc vào nồng độ chung của enzim và không phụ thuộc vào nồng độ cơ chất.

$$v = k_3 [\text{nồng độ chung của enzim}]$$

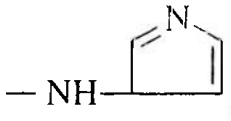
Thực ra giai đoạn quyết định tốc độ quá trình là giai đoạn của phản ứng tiếp theo của phức enzim – cơ chất. Như vậy, tốc độ phản ứng sẽ chỉ phụ thuộc vào nồng độ của phức ES.

$$v = k_3 [ES]$$

Việc tạo thành phức enzim - cơ chất là do nhiều tương tác khác nhau, cụ thể là : 1. Sự hút giữa các nhóm tích điện của protein và cơ chất ; 2. Sự tạo thành liên kết hiđro giữa các nhóm tương ứng ; 3. Tương tác của các nhóm không phân cực, v.v...

Tác dụng tổng cộng của các lực kể trên có thể rất đáng kể. Thí dụ đối với sự tạo thành phức chimotripxin-benzoyltirozylamit có ΔF^o = −2 kcal/mol. Sự giảm năng lượng như thế chứng tỏ rằng sự tạo phức được thuận lợi về mặt năng lượng. Tuy nhiên dựa trên các dữ kiện về ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng người ta tính được ΔH^o đối với sự tạo phức là −11 kcal/mol, sự giảm năng lượng như thế là do các lực liên kết. Thành phần $-T.\Delta S$ = +9 kcal/mol chứng tỏ rằng sự tạo phức rất không thuận lợi đối với biến thiên entropi. Điều này hoàn toàn hiểu được bởi vì sự kết hợp tiểu phân độc lập (protein và cơ chất) thành một tiểu phân đã làm giảm mức độ tự do. Như vậy, các lực liên kết đã tạo điều kiện cho sự tạo thành phức bền, mặc dù sự biến đổi entropi là không thuận lợi.

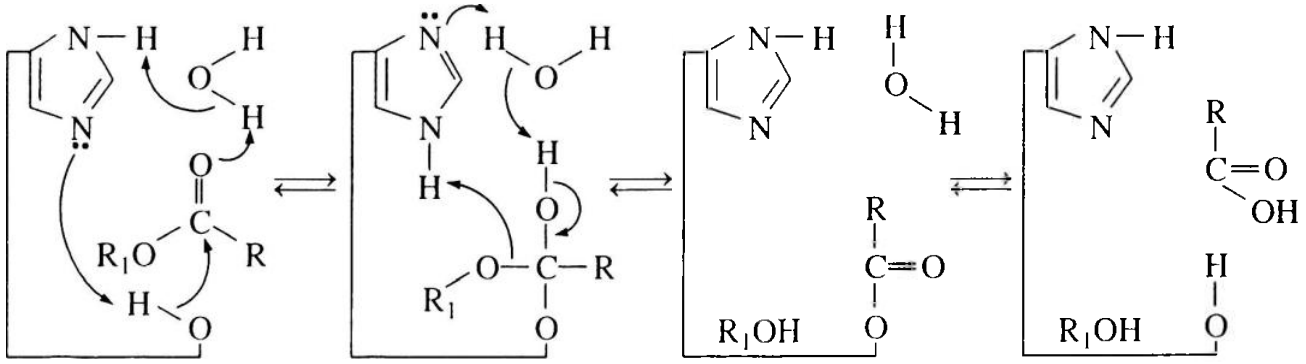
Nhờ nghiên cứu cấu trúc của một số phức mà người ta biết được tâm hoạt động ở vào phần nào của enzim. Tâm hoạt động của enzim có thể gồm những nhóm sau :



, −OH, −SH, $-NH_2$, −COOH, v.v...

Phức enzim – cơ chất được tạo thành trong tất cả các trường hợp và sau khi cơ chất đi vào phức, các nhóm xúc tác của protein sẽ tác dụng lên nó, thông thường là các nhóm của mạch nhánh amino axit có trong thành phần của protein. Trong trường hợp này cơ chế chi tiết phụ thuộc vào phản ứng cụ thể mà chúng ta xét.

Đối với trường hợp chimotripxin xúc tác cho sự vận chuyển nhóm axyl (thủy phân este) ta có sơ đồ tổng quát sau :



Trong sơ đồ trên hiđro tách khỏi vòng imiđazol của histiđin chuyển qua phân tử nước đến nguyên tử oxi-cacbonyl của cơ chất và tạo thành nhóm hiđroxi ở đó. Đồng thời một nguyên tử hiđro khác cũng tách khỏi nhóm hiđroxi của serin và chuyển đến một nguyên tử nitơ khác của vòng imiđazol. Do đặc tính của vòng imiđazol, nguyên tử hiđro này cuối cùng lại trở về vị trí cũ. Hóa trị tự do của nguyên tử oxi serin nối cacbon của este. Kết quả là tạo thành được ancol R_1OH và dẫn xuất axyl của enzim. Thuỷ phân axyl – enzim ta được axit RCOOH và phục hồi lại enzim lúc đầu. Phản ứng xảy ra theo cơ chế xúc tác

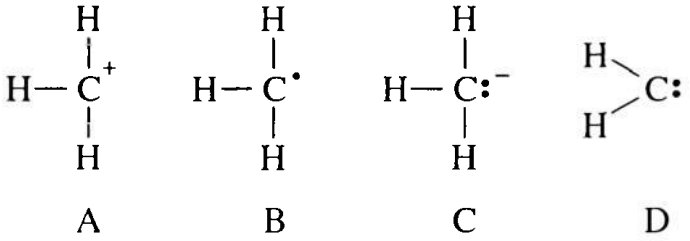
axit cũng như xúc tác bazơ. Ở phần giai đoạn phản ứng với xúc tác axit thì phân tử nước là chất vận chuyển proton. Ở đây sự phân giải sản phẩm trung gian có cấu tạo tứ diện cũng xảy ra theo cơ chế xúc tác axit – bazơ và phân tử nước là chất vận chuyển proton ở giai đoạn xúc tác bazơ.

1.7.4 Các tiểu phân trung gian trong phản ứng hữu cơ

Tiểu phân trung gian là tiểu phân có thời gian sống ngắn, không tồn tại ở nồng độ lớn và nó phản ứng ngay sau khi hình thành. Trong đa số trường hợp, tiểu phân trung gian hoạt động là các mảnh phân tử (như gốc tự do), thường có các nguyên tử có số liên kết không bình thường. Thí dụ một số tiểu phân trung gian hoạt động chứa nguyên tử cacbon chỉ có hai hoặc ba liên kết (so với bốn liên kết của cacbon trong các hợp chất bền). Những tiểu phân như vậy phản ứng nhanh với nhiều hợp chất khác nhau để cho các sản phẩm bền với các nguyên tử cacbon hóa trị bốn.

Mặc dù các tiểu phân trung gian hoạt động không bền, chúng có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu hóa học hữu cơ. Nhiều cơ chế phản ứng liên quan đến các tiểu phân trung gian hoạt động. Để hiểu các cơ chế này và tự mình đề xuất cơ chế, ta cần biết các tiểu phân trung gian hoạt động được tạo ra như thế nào và phản ứng ra sao.

Các tiểu phân có cacbon hóa trị ba (ba liên kết) được phân loại theo điện tích phụ thuộc vào số electron không liên kết. *Cacbocation* (A) không có electron không liên kết và tích điện dương. *Gốc tự do* (B) có một electron không liên kết và trung hoà điện. *Cacbanion (C)* có một cặp electron không liên kết và tích điện âm. Tiểu phân trung gian có cacbon hai hóa trị (hai liên kết) là cacben (D). Cacben có hai electron không liên kết nằm trên cacbon hai hóa trị, làm cho nó không tích điện.



A B C D

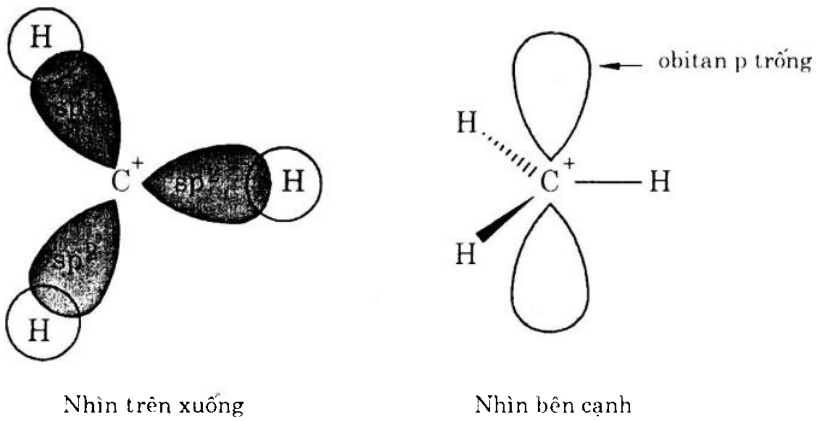
Về tên gọi của A, từ lâu đã được gọi là "*ion cacboni*", mặc dù tên gọi này chưa thật phù hợp vì vĩ ngữ "*–oni*" thường chỉ dành cho các ion mà nguyên tử trung tâm có bát tử đầy đủ như :

R_4N^+	R_3O^+	R_3S^+
amoni	oxoni	sunfoni

cho đến khi Olah (George Olah, 1964) và cộng sự chứng minh được sự tồn tại của một loại tiểu phân trung gian khác có điện tích dương ở một nguyên tử cacbon, nhưng hóa trị của cacbon là 5 chứ không phải là 3, thí dụ đơn giản nhất là ion metanoni CH_5^+. Olah đề nghị tên gọi "*ion cacboni*" dành cho các ion dương hóa trị 5, còn tiểu phân hóa trị ba A được gọi là "ion cacbeni". Để cho thuận tiện, Olah cũng đề nghị gọi chung các ion cacboni và ion cacbeni là cacbocation, và đã được IUPAC chấp thuận.

a) Cacbocation

Cacbocation là tiểu phân chứa một nguyên tử cacbon mang điện tích dương. Nguyên tử cacbon tích điện dương liên kết với ba nguyên tử khác và không có electron không liên kết. Nó lai hóa sp^2, cấu trúc phẳng, góc liên kết khoảng 120°. Thí dụ cation metyl (CH_3^+) là phẳng, với góc liên kết đúng bằng 120°. Obitan không lai hóa là trống và thẳng góc với mặt phẳng của các liên kết C – H (hình 1.25). Cấu trúc của CH_3^+ giống cấu trúc của BH_3.



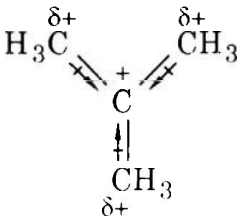
Nhìn trên xuống Nhìn bên cạnh

Hình 1.25 Cation metyl giống BH_3.

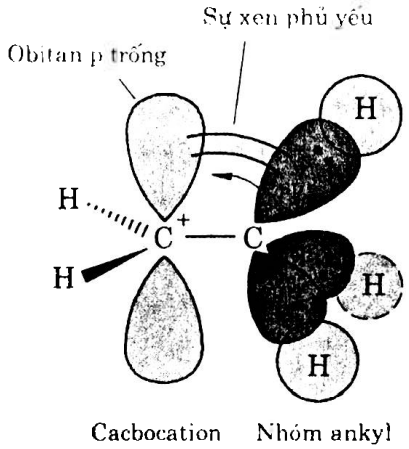
Nguyên tử cacbon liên kết σ với ba hiđro bằng cách xen phủ obitan lai hóa sp^2 với obitan s của hiđro. Có một obitan p trống thẳng góc với mặt phẳng của 3 liên kết C – H.

Nguyên tử cacbon của cacbocation chỉ có 6 electron hóa trị và điện tích dương làm cho nó có hoạt tính đối với các chất nucleophin. Vì thế cacbocation là tác nhân electrophin đặc biệt mạnh. Đa số cacbocation phản ứng với chất nucleophin đầu tiên nó gặp, thường là một phân tử dung môi.

Giống như gốc tự do, cacbocation là *tiểu phân thiếu hụt eletron*. Nó có ít hơn tám electron trong lớp vỏ hóa trị. Cũng giống như gốc tự do, cacbocation được bền hóa bằng các nhóm thế ankyl. Một nhóm ankyl làm bền một cacbocation thiếu hụt electron bằng hai cách : (1) qua hiệu ứng cảm ứng và (2) qua sự xen phủ một phần của obitan lấp đầy với obitan trống. *Hiệu ứng cảm ứng* là sự cho electron qua liên kết σ của phân tử. Cacbon tích điện dương hút electron từ các nhóm ankyl liên kết với nó.

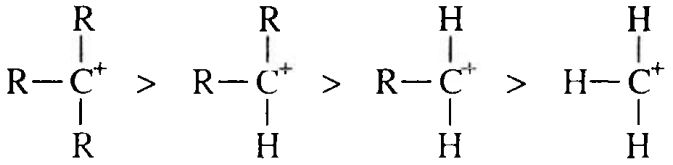


Các nhóm thế ankyl có obitan sp^3 lấp đầy, có thể xen phủ với obitan p trống của cacbon tích điện dương, càng làm cho cacbocation bền hơn. Mặc dù nhóm ankyl gắn với C^+ có thể quay tự do, nhưng một trong các liên kết σ của nó luôn luôn có hướng song song với obitan p trống của cacbocation. Cặp electron của liên kết σ này xen phủ với obitan p trống, làm bền nguyên tử cacbon thiếu hụt electron. Kiểu xen phủ này giữa obitan p và liên kết σ được gọi là *siêu liên hợp* (liên hợp σ - p). Hình 1.26 minh hoạ sự siêu liên hợp với nhóm ankyl làm bền hóa cacbocation.



Hình 1.26 Cacbocation được bền hóa nhờ sự xen phủ của các obitan lấp đầy của nhóm ankyl bên cạnh với obitan p trống của cacbocation

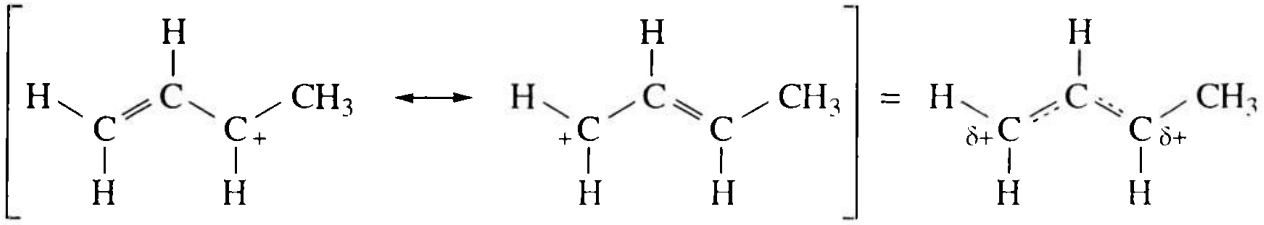
Nói chung, cacbocation càng được thế nhiều nhóm ankyl thì càng bền.



Độ bền của cacbocation :

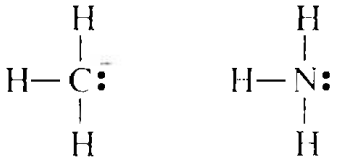
Bậc 3 > Bậc 2 > Bậc 1 > bậc 0 (metyl)

Cacbocation không no cũng có thể được làm bền nhờ sự cộng hưởng. Nếu một liên kết π ở cạnh cacbocation, các obitan p lấp đầy của liên kết π sẽ xen phủ với obitan p trống của cacbocation. Kết quả thu được một ion giải toả điện tích, với điện tích dương phân chia giữa hai nguyên tử. Sự giải toả cộng hưởng là có hiệu quả lớn đối với việc làm bền cacbocation.

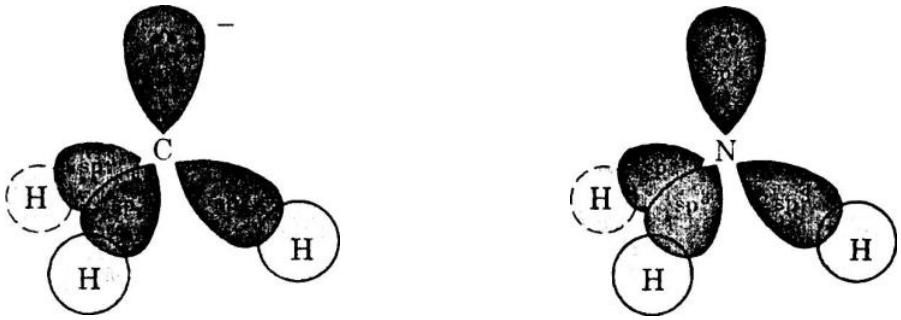


b) Cacbanion

Cacbanion là nguyên tử cacbon ba hóa trị mang điện tích âm, có tám electron xung quanh nguyên tử cacbon (3 liên kết và một cặp electron đứng riêng) cho nên nó không phải là thiếu electron, ngược lại giầu electron và là chất nucleophin. Cacbanion có cấu trúc electron giống amin. Ta có thể so sánh cấu trúc của cacbanion metyl với amoniac :



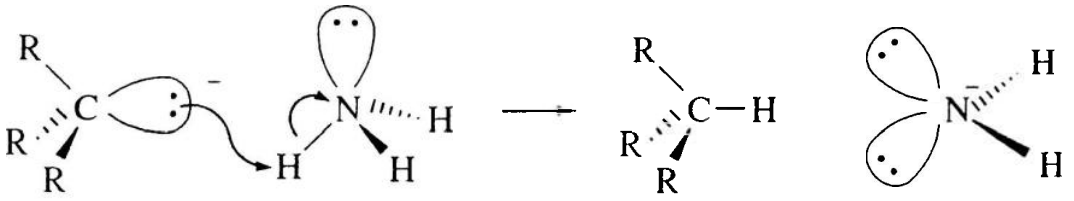
Sự lai hóa và các góc liên kết của các cacbanion cũng giống amin. Nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 và có cấu tạo tứ diện. Một trong các đỉnh của tứ diện được chiếm bởi cặp electron không phân chia. Hình 1.27 đưa ra sự so sánh cấu trúc obitan và hình học của amoniac và anion metyl.



Anion metyl Amoniac

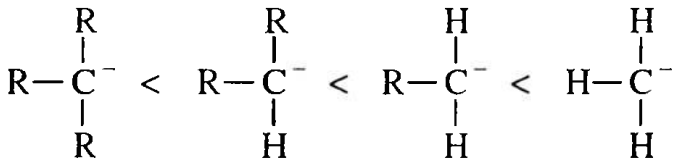
Hình 1.27 Cả anion metyl và amoniac đều có một nguyên tử trung tâm lai hóa sp^3 và cặp electron không liên kết chiếm một trong các đỉnh của tứ diện

Giống như amin, cacbanion có tính nucleophin và tính bazơ. Cacbanion có điện tích âm trên nguyên tử cacbon, tuy nhiên có tính bazơ mạnh hơn, tính nucleophin mạnh hơn so với amin. Thí dụ cacbanion có tính bazơ đủ mạnh để tách proton khỏi amoniac.



$$R_3C^- + :NH_3 \longrightarrow R_3CH + :\ddot{N}H_2^-$$

Tính bền của cacbanion phản ánh mật độ electron cao của nó. Nhóm ankyl và các nhóm cho electron khác làm cho cacbanion kém bền. Thứ tự độ bền là ngược với thứ tự của cacbocation và gốc tự do, là những tiểu phân thiếu hụt electron và được làm bền bởi các nhóm ankyl.



ít bền nhất bền nhất

Độ bền của cacbanion

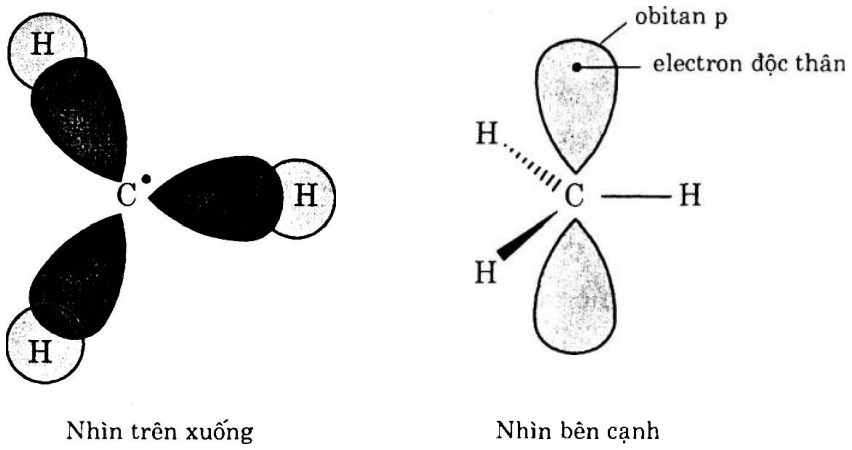
Bậc 3 < Bậc 2 < Bậc 1 < Bậc 0 (metyl)

Cacbanion với vai trò là chất trung gian trong các phản ứng hữu cơ hầu như luôn luôn liên kết với các nhóm làm bền. Nó được bền hóa bởi hiệu ứng cảm ứng hoặc cộng hưởng. Thí dụ nguyên tử clo là chất hút electron và nó làm bền cacbanion. Nhóm cacbonyl (C = O) làm bền một cacbanion bên cạnh do có xen phủ liên kết π của CO với các electron không liên kết của cacbanion. Điện tích âm được giải toả đến nguyên tử oxi âm điện của nhóm cacbonyl.

Cacbanion cộng hưởng bền hoá

c) Gốc tự do

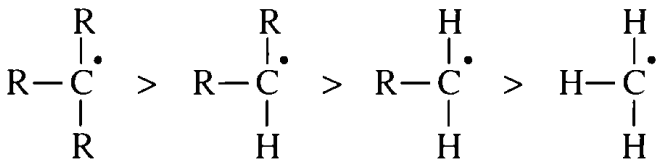
Giống như cacbocation, gốc tự do lai hóa sp^2 và phẳng. Tuy nhiên, khác với cacbocation, obitan p thẳng góc với mặt phẳng các liên kết C – H của gốc là không trống, nó chứa electron độc thân (hình 1.28).



Nhìn trên xuống Nhìn bên cạnh

Hình 1.28 Cấu trúc của gốc metyl giống cation metyl (hình 1.25) ngoại trừ nó có thêm một electron. Electron lẻ nằm ở obitan p thẳng góc với mặt phẳng của ba liên kết C – H

Gốc và cabocation, cả hai đều thiếu hụt electron, vì nó không đủ một bát tử xung quanh nguyên tử cacbon. Giống như cacbocation, gốc được bền hóa bởi hiệu ứng cho electron của các nhóm ankyl, gốc được thế càng nhiều thì càng bền. Điều này được chứng minh qua năng lượng phân li liên kết ở bảng 4.7. Để tạo ra gốc có nhiều nhóm thế hơn thì việc làm đứt liên kết C – H cần ít năng lượng hơn.



Bền nhất ít bền nhất

Độ bền của gốc :

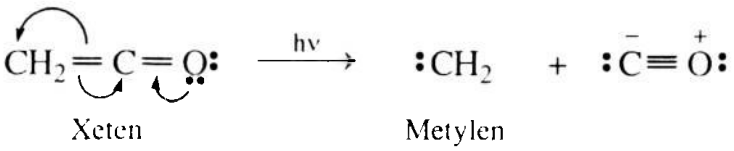
Bậc 3 > Bậc 2 > Bậc 1 > Bậc 0 (metyl)

d) Cacben

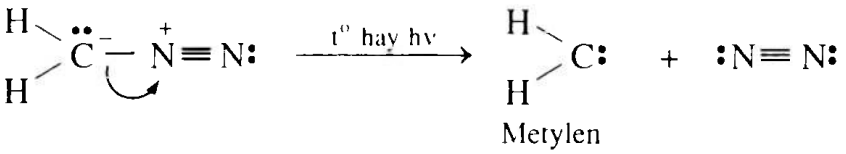
Cacben là những tiểu phân trung gian cũng rất ít bền, được sinh ra trong phản ứng hóa học, chứa cacbon hóa trị hai, như CH_2, CHR, CR_2, CRR', trong đó R, R' là những gốc hiđrocacbon hay halogen hoặc các nhóm nguyên tử khác. Cacben đơn giản nhất là *metylen* CH_2.

Phương pháp tạo thành cacben

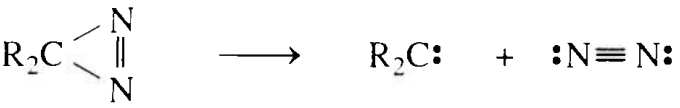
Hai phương pháp quan trọng nhất tạo metylen CH_2 là quang phân xeten :



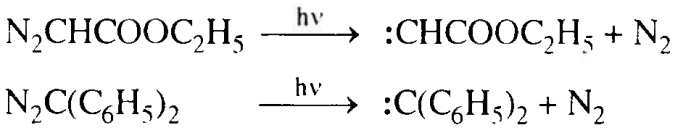
và phân huỷ đẳng điện điazometan :



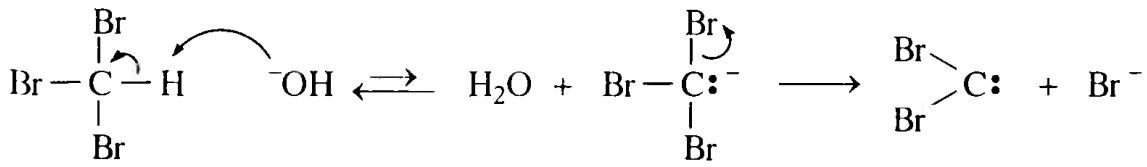
Điazirin (đồng phân của điazoankan) cũng cho cacben :



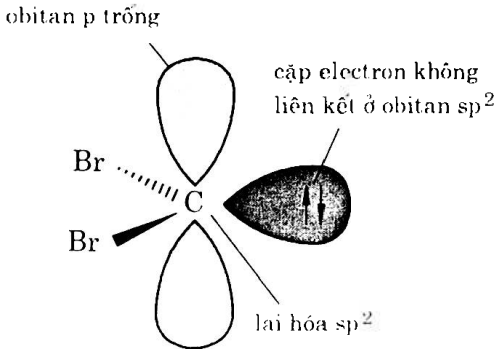
Các dẫn xuất thế của metylen cũng có thể được tạo thành bằng cách tương tự như vậy. Thí dụ từ etyl điazoaxetat và từ điazođiphenylmetan có thể tạo ra cacben tương ứng :



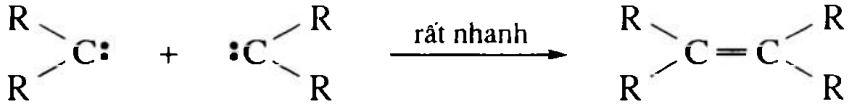
Các đihalogencacben $:CHal_2$ thường được tạo thành bằng cách cho halofom tác dụng với kiềm. Thí dụ một bazơ mạnh có thể tách một proton khỏi tribromometan ($CHBr_3$) cho ta cacbanion được làm bền nhờ hiệu ứng cảm ứng. Cacbanion này loại đi một ion Br^- để cho đibromocacben.



Cấu tạo electron của đibromocacben được dẫn ra dưới đây. Nguyên tử cacbon lai hóa sp^2, hình tam giác. Cặp electron không phân chia chiếm một trong các obitan sp^2 và có một obitan p trống phân bố ở phía trên và phía dưới của mặt phẳng các nguyên tử. Cacben vừa có một cặp electron không liên kết, vừa có một obitan p trống, do đó nó có thể phản ứng như một chất nucleophin hoặc electrophin.



Cacben không bao giờ được tinh chế hoặc tạo ra ở nồng độ cao, vì khi hai cacben va chạm nhau, nó đime hóa ngay lập tức thành một anken.

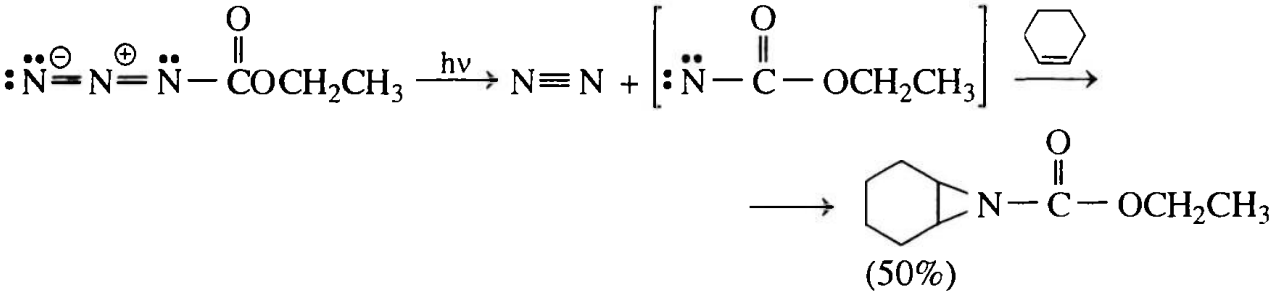


Cacben và cacbenoit (tương tự cacben) là rất có ích cho việc tổng hợp các hợp chất khác và cho việc nghiên cứu cơ chế phản ứng. Cacben thường được điều chế khi có mặt chất cần tấn công, nên nó phản ứng ngay lập tức và luôn ở nồng độ thấp.

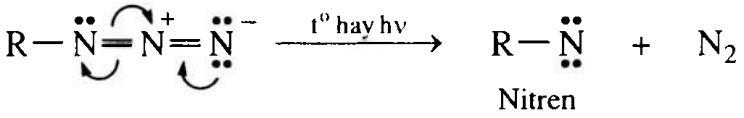
e) Nitren

Nitren R – N là tiểu phân tương đồng có nitơ của cacben. Khả năng phản ứng của nitren quá cao, do đó rất khó phân lập ở điều kiện thường. Tuy vậy, nitren vẫn bền hơn cacben với sự khác nhau về entanpi chừng 25 – 26 kcal/mol.

Nitren là chất trung gian trong phản ứng tổng hợp aziriđin từ este của axit azidocacboxylic :



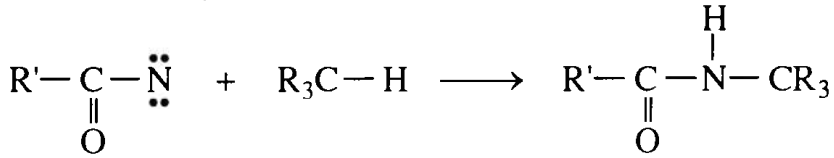
Phương pháp chung nhất tạo nitren là quang phân hoặc nhiệt phân azit :



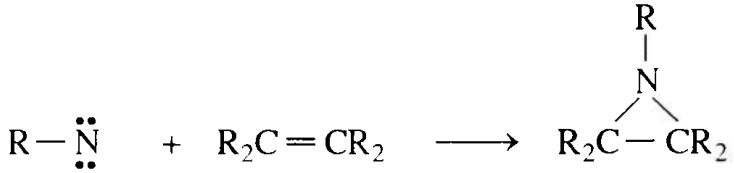
Nitren không thế (NH) được tạo thành do quang phân NH_3, $H_2N - NH_2$ hay HN_3.

Tương tự cacben, nitren có thể tham gia một số phản ứng hóa học sau đây :

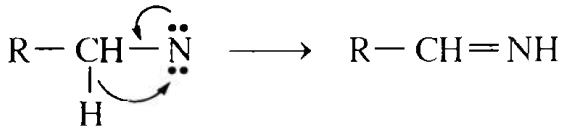
• Nitren, nhất là axylnitren và sunfonyl nitren có thể kết hợp vào liên kết C – H và một số liên kết khác nữa. Thí dụ :



• Cộng hợp vào liên kết đôi C = C :



• Thông thường ankylnitren không tham gia hai phản ứng nói trên bởi vì phản ứng chuyển vị nội phân tử tạo imin còn xảy ra nhanh hơn

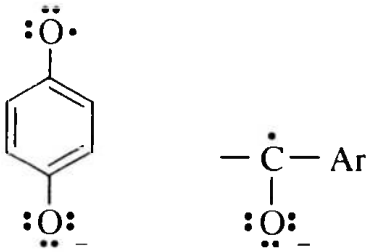


• Phản ứng phân cắt. Thí dụ :

• Một trong những phản ứng chính của NH là đime hóa thành điimit H – N = N – H. Azobenzen có thể được tạo thành trong phản ứng sau :

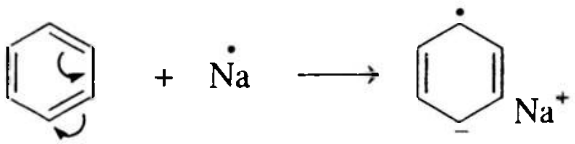
f) Ion gốc

Ion gốc là một mảnh phân tử vừa tích điện (đặc điểm ion) vừa có electron không ghép đôi (đặc điểm gốc). Thí dụ semiquinon (I) và xetyl (II) là các ion gốc.

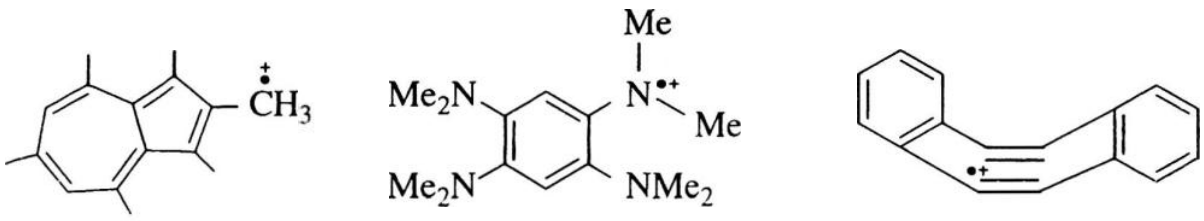


(I) (II)

Các phản ứng có kim loại kiềm là tác nhân khử tham gia thường tạo ra các anion gốc trung gian :



Người ta cũng đã biết một số dạng cation gốc. Thí dụ cation gốc ankylazulen (III), 1,2-bis (điankylamino) benzen (IV), đimetylsunfoni ($Me_2S^{+\bullet}$), N-ankylimin thế $[(C_6H_5)_2C = NEt^{\bullet +}]$, đibenzo [a, e] xicloocten (V, một cation gốc không phẳng).



(III) (IV) (V)

1.7.5 Phân loại phản ứng hữu cơ và tác nhân phản ứng

Theo thuyết electron, phản ứng hóa học là sự phân bố lại các electron hóa trị giữa các nguyên tử trong những phân tử tham gia phản ứng. Như ta đã biết, đa số các chuyển hóa hóa học không phải là những quá trình đơn nhất mà là sự nối tiếp nhau của nhiều phản ứng cơ bản ; mỗi một phản ứng cơ bản xảy ra theo nguyên tắc là làm thay đổi ít nhất vị trí ban đầu của các electron (quy tắc biến đổi cực tiểu các phân tử).

Khả năng phân bố khác nhau các electron trong quá trình chuyển hóa hóa học là cơ sở tự nhiên của sự phân loại phản ứng. Người ta phân biệt hai loại phản ứng : loại thứ nhất tiến hành với sự chuyển dịch electron từ tiểu phân này sang tiểu phân khác tạo thành liên kết điện hóa trị ; loại thứ hai xảy ra bằng cách làm đứt liên kết cộng hóa trị và tạo thành liên kết cộng hóa trị mới, hiển nhiên là loại phản ứng này có tầm quan trọng đặc biệt đối với hóa học hữu cơ. Sau đây ta sẽ phân loại chi tiết phản ứng này.

a) Phản ứng ion và phản ứng gốc tự do

Tuỳ theo cách đứt của liên kết cộng hóa trị mà người ta phân biệt phản ứng ion và phản ứng gốc tự do. Một liên kết cộng hóa trị đơn giản có thể đứt theo hai cách :

Theo cách thứ nhất, sau khi đứt liên kết cộng hóa trị thì cặp electron liên kết ở lại một nguyên tử, khi ấy trong môi trường phản ứng có thể không xuất hiện hoặc xuất hiện ion

$$R\overset{\cdot}{:}X \longrightarrow R^+ + X^-$$
$$R\overset{\cdot}{-}X \longrightarrow R^+ + X^-$$

Cách đứt như vậy được gọi là đứt không đối xứng hay dị li và phản ứng xảy ra trong trường hợp này là *phản ứng dị li* (hay phản ứng ion). Sự tạo thành một liên kết cộng hóa trị mới trong quá trình phản ứng dị li xảy ra giống như sự tạo thành liên kết phối trí và do đó một phản ứng dị li dù phức tạp đến đâu thì về phương diện cơ chế electron bao giờ cũng dẫn đến sự chuyển đôi electron một cách liên tiếp như trường hợp (a) hay một cách đồng thời như trường hợp (b) :

a) $R\overset{\cdot}{-}X \longrightarrow R^+ + X^-$ (chuyển liên tiếp)

$R^+ + Y^- \longrightarrow R - Y$ Y^- = tác nhân nucleophin

b) $R\overset{\cdot}{-}X + Y^- \longrightarrow R - Y + X^-$ (chuyển đồng thời)

Sự đứt một liên kết cộng hóa trị đơn giản cũng có thể tiến hành theo cách là để cho một electron của đôi electron liên kết ở lại một nguyên tử, còn electron thứ hai thì ở nguyên tử kia. Khi ấy trong môi trường phản ứng xuất hiện những gốc tự do :

$$R\overset{\cdot}{:}X \longrightarrow R^\bullet + X^\bullet$$

hay $$R\overset{\cdot}{+}X \longrightarrow R^\bullet + X^\bullet$$

Cách đứt liên kết cộng hóa trị như vậy gọi là đứt đối xứng hay đồng li, còn các phản ứng tương ứng được gọi là *phản ứng đồng li* (hay phản ứng gốc tự do).

Phản ứng gốc tự do ít gặp hơn phản ứng ion. Các gốc tự do xuất hiện trong môi trường phản ứng được đặc trưng bởi sự có mặt của một electron độc thân (không ghép đôi) và do đó có khả năng phản ứng cao. Sự đứt đồng li tiến hành dễ dàng bởi ánh sáng, nhiệt độ và bởi ảnh hưởng của một số kim loại hoặc một số muối kim loại có chứa những electron không ghép đôi.

Việc tạo thành những liên kết mới trong quá trình của phản ứng đồng li do góp chung mỗi gốc tự do một electron. Nói chung những phản ứng như vậy có thể xảy ra một cách liên tiếp như trường hợp (a) hay đồng thời như trường hợp (b)

a) $R\overset{|}{-}\overset{|}{-}X \longrightarrow R^{\bullet} + X^{\bullet}$

$R^{\bullet} + Y^{\bullet} \longrightarrow R - Y$

b) $R\overset{|}{-}\overset{|}{-}X + Y^{\bullet} \longrightarrow R - Y + X^{\bullet}$

Các phản ứng đồng li xảy ra trong pha khí đồng thể (phản ứng không có sự tham gia của thành bình và các chất xúc tác rắn hay lỏng), cũng như trong pha lỏng, tốt hơn cả là trong các dung môi không phân cực có hằng số điện môi nhỏ. Còn phản ứng dị li thì ít khi quan sát thấy trong pha khí đồng thể.

Các phản ứng dị li thường chỉ có thể xảy ra trong pha lỏng, đặc biệt trong các dung môi ion hóa (nghĩa là các dung môi có hằng số điện môi lớn và có khả năng sonvat hóa cao), bởi vì trong các điều kiện ấy nhờ có sự tham gia của dung môi mà năng lượng phân li liên kết cộng hóa trị thành ion được giảm xuống rất nhiều và năng lượng này có thể nhỏ hơn năng lượng phân li của liên kết ấy thành gốc tự do.

b) Phân loại tác nhân phản ứng dị li

Như ta đã biết là sau sự đứt dị li thì trong môi trường phản ứng xuất hiện những ion khác nhau xuất phát từ các chất tham gia phản ứng.

Khi một tác nhân phản ứng có ái lực với nguyên tử hay với electron mà tiến gần đến một phân tử chất phản ứng (hay còn gọi là cơ chất) thì sẽ xảy ra phản ứng. Tuỳ thuộc vào đặc tính của mình, tác nhân phản ứng có thể được hút vào trung tâm có mật độ electron lớn hay nhỏ. Cách xem các phản ứng dị li như là sự tương tác giữa các phân tử có đặc tính điện khác nhau đã dẫn đến sự phân loại các tác nhân phản ứng thành *tác nhân nucleophin* (từ tiếng Anh Nucleophilic Reagent) và tác nhân electrophin (từ tiếng Anh Electrophilic Reagent).

Nếu cho phân tử R–X (phân tử chất phản ứng) phản ứng với Y^- (tác nhân phản ứng có đặc tính anion) thì qua một phản ứng dị li ta sẽ thu được hai chất mới :

$R\overset{|}{-}X + Y^- \longrightarrow R - Y + X^-$

hay $R^+ + X^- + Y^- \longrightarrow R - Y + X^-$

Trong phân tử R – X, R tượng trưng cho một nhóm nguyên tử, còn X là một nhóm nguyên tử khác, nó bị tấn công bởi tác nhân phản ứng Y^-. Y^- là một anion, nó có ái lực đối với R^+ là một cation hay nói chung đối với những tiểu phân có đặc tính điện dương và do đó nó có tên gọi là tác nhân phản ứng nucleophin (có ái lực đối với nhân nguyên tử mang điện dương) :

$R^+ \leftarrow\!\!-\!-\!-\!- Y$; $-\overset{|}{\underset{|}{C^+}} \leftarrow\!\!-\!-\!-\!- Y^-$

Tấn công nucleophin

Tác nhân phản ứng nucleophin là các anion hay các phân tử trung hoà có đôi electron tự do ở một nguyên tử có thể cho đi một cách dễ dàng, đồng thời cũng phải kể đến một số phân tử có chứa electron π nữa (hiđrocacbon mạch không vòng, hiđrocacbon thơm). Các tác nhân nucleophin đều có tính bazơ, và để đặc trưng cho các tác nhân này người ta dùng khái niệm **tính nucleophin** và **lực nucleophin.**

Khả năng nucleophin của một tác nhân còn chưa được xác định rõ ràng, nhưng nói chung nó phụ thuộc nhiều vào bản chất của phân tử chất phản ứng.

Nếu phân tử R – X phản ứng với một tác nhân có đặc tính cation Z^+ thì việc tạo thành một chất mới phụ thuộc vào sự tương tác giữa các tiểu phân trong môi trường phản ứng, cụ thể là phụ thuộc vào đặc tính điện của những tiểu phân này :

$$R\vdots - X + Z^+ \longrightarrow X - Z + R^+$$

hay

$$R^+ + X^- + Z^+ \longrightarrow X - Z + R^+$$

Trong trường hợp này tác nhân phản ứng Z^+ là một cation có ái lực đối với X^- là một anion hay nói chung một tiểu phân có đặc tính điện âm hay một trung tâm có mật độ electron lớn và do đó phản ứng có tên là phản ứng electrophin (ái lực đối với electron lớp ngoài cùng).

Các tác nhân electrophin là những ion dương, những phân tử có chứa nguyên tử không có bát tử đầy đủ (axit Liuyt), các lưỡng cực hay các phân tử bị phân cực dưới ảnh hưởng của môi trường phản ứng. Cũng cần nhớ rằng, nếu một trong hai trung tâm nucleophin hay electrophin của phân tử phân cực không chiếm ưu thế thì chất đó là lưỡng tính (HOH, ROH).

Có thể nói tất cả các axit là những tác nhân phản ứng electrophin và nói chung tất cả các tác nhân electrophin đều có đặc tính axit. Để đặc trưng cho tính chất của tác nhân electrophin, người ta dùng khái niệm *tính electrophin.*

Bảng 1.14 Một số tác nhân phản ứng nucleophin và electrophin

Điện tích tác nhân	Tác nhân nuleophin	Tác nhân electrophin
Điện tích dương	Fe^{2+}, Sn^{2+}	H^+, NO_2^+, Hal^+, H_3O^+, NH_4^+, ROH_2^+, ArN_2^+, NO^+, RHg^+, R^+
Trung hoà điện	H–O–H, R–O–R, R–$\ddot{\underset{..}{S}}$–R, R–O–H, $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>$N–R, $>$C=C$<$, ArH	SO_3, CO_2, $AlHal_3$, $BHal_3$, $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$, $\overset{\delta+}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{Hal}$, $\overset{\delta+}{Hal}\rightarrow\overset{\delta-}{OH}$, $\overset{\delta+}{Br}\rightarrow\overset{\delta-}{Br}$
Điện tích âm	HO^-, RO^-, $RCOO^-$, RS^-, CN^-, Hal^-	$S_2O_8^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

c) Phân loại phản ứng hữu cơ

Các phản ứng hữu cơ có thể được phân loại theo những cách khác nhau : theo hướng của phản ứng, theo đặc điểm biến đổi các liên kết, theo số lượng các tiểu phân tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng hoặc phối hợp cả ba cách phân loại trên.

c_1) Phân loại theo hướng của phản ứng

Phản ứng thế kí hiệu là S (từ tiếng Anh Substitution) là phản ứng trong đó một nguyên tử (hay một nhóm nguyên tử) trong phân tử được thay thế bằng một nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) khác. Thí dụ :

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

Như vậy ở đây một nguyên tử hiđro trong phân tử metan đã được thay thế bằng một nguyên tử clo.

Phản ứng cộng kí hiệu là A (từ tiếng Anh Addition) là phản ứng trong đó hai (hoặc hơn hai) phân tử kết hợp với nhau tạo thành một phân tử mới (trường hợp phản ứng cộng của hai hoặc hơn hai phân tử giống nhau được gọi là phản ứng trùng hợp), thí dụ phản ứng cộng hiđro vào etilen để tạo thành etan :

$$H_2C = CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C - CH_3$$

Phản ứng tách (hay phản ứng loại) kí hiệu là E (từ tiếng Anh Elimination) là phản ứng trong đó một phân tử bị loại đi một số nguyên tử hay nhóm nguyên tử để tạo thành nối kép. Thí dụ phản ứng loại nước của ancol etylic để tạo thành etilen :

$$H_3C - CH_2OH \longrightarrow H_2C = CH_2 + H_2O$$

Ở cả ba loại phản ứng trên đều có thể có sự chuyển vị, trong đó xảy ra sự đổi chỗ một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử. Đôi khi người ta coi chuyển vị là một loại phản ứng thứ tư.

c_2) Phân loại theo đặc điểm của sự biến đổi liên kết

Trong phản ứng hóa học, các liên kết hóa học bị đứt ra và hình thành. Như đã nêu ở 1.7.5a, do có hai cách hình thành và phân cắt liên kết cộng hóa trị mà người ta chia ra thành phản ứng dị li (hay ion) và phản ứng đồng li (hay gốc tự do). Ngoài ra, các phản ứng dị li còn được phân loại chi tiết hơn nữa thành phản ứng nucleophin và phản ứng electrophin.

c_3) Phân loại theo số lượng phân tử tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng

Theo cách phân loại này ta phân biệt : phản ứng đơn phân tử, phản ứng lưỡng phân tử, phản ứng tam phân tử và phản ứng đa phân tử.

d) Phân loại phản ứng dị li

Trong một phản ứng hóa học, hệ các chất đầu gồm có chất phản ứng và tác nhân. Sự phân chia các chất tham gia phản ứng thành "chất phản ứng" và "tác nhân" tuy có tính quy ước nhưng trong nhiều trường hợp cũng khá rõ ràng. Thí dụ trong các phản ứng sau :

$$CH_2{=}CH_2 \quad + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

$$CH_3{-}CH_2{-}Cl + HOH \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH + HCl$$

Tác nhân phản ứng là brom, nước. Nói chung, trong phản ứng hữu cơ, chất vô cơ đóng vai trò tác nhân phản ứng.

Sự phân chia các tác nhân phản ứng ra thành tác nhân nucleophin và tác nhân electrophin là cơ sở để phân loại các phản ứng dị li : phản ứng với sự tham gia của các tác nhân nucleophin gọi là phản ứng nucleophin ; trái lại phản ứng với sự tham gia các tác nhân electrophin gọi là phản ứng electrophin.

d_1) Phản ứng thế

Trong phản ứng thế nucleophin kí hiệu là S_N (từ tiếng Anh Nucleophilic Substitution), nhóm bị thay thế tách ra khỏi chất phản ứng cùng với cặp electron liên kết, còn liên kết mới hình thành ở sản phẩm là nhờ cặp electron của tác nhân nucleophin. Thí dụ :

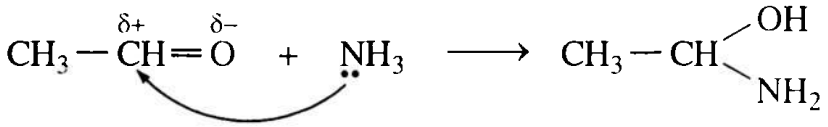
$$CH_3{-}I + \underset{\text{tác nhân nucleophin}}{:OC_2H_5} \longrightarrow CH_3 - O - C_2H_5 + I^-$$

Trong phản ứng thế electrophin kí hiệu là S_E (từ tiếng Anh Electrophilic Substitution), nhóm bị thay thế tách ra dưới dạng cation, còn liên kết mới hình thành là do cặp electron vốn sẵn có ở phân tử chất phản ứng. Thí dụ :

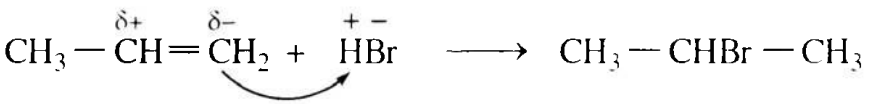
$$C_6H_5{-}H + \underset{\text{tác nhân electrophin}}{NO_2^+} \longrightarrow C_6H_5 - NO_2 + H^+$$

d_2) Phản ứng cộng

Trong phản ứng cộng nucleophin kí hiệu là A_N (từ tiếng Anh Nucleophilic Addition), tác nhân tấn công nguyên tử cacbon mang điện tích dương của nối đôi (hoặc nối ba) tạo thành liên kết cộng hóa trị nhờ cặp electron của nó. Thí dụ :



Trong phản ứng cộng electrophin kí hiệu A_E (từ tiếng Anh Electrophilic Addition) nguyên tử cacbon chưa no nhường electron cho tác nhân electrophin để hình thành liên kết mới. Thí dụ :



Tất cả các sự phân biệt kể trên chỉ áp dụng cho những giai đoạn cơ bản quyết định tốc độ phản ứng mà thôi.

d_3) Phản ứng tách

Về nguyên tắc, người ta có thể chia các phản ứng tách dị li ra thành phản ứng nucleophin và phản ứng electrophin. Tuy nhiên sự phân loại đó không cần thiết vì rằng tất cả những phản ứng tách quan trọng nhất đều là những phản ứng nucleophin. Thí dụ :

$$C_2H_5O^- + CH_3 - CH_2Br \longrightarrow C_2H_5OH + CH_2 = CH_2 + Br^-$$

$$H_2O + (CH_3)_3CBr \longrightarrow H_3O^+ + (CH_3)_2C = CH_2 + Br^-$$

$$HO^- + C_2H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3 \longrightarrow H_2O + CH_2 = CH_2 + (CH_3)_3N$$

Liên kết cộng hóa trị duy nhất hình thành trong quá trình phản ứng, giữa tác nhân và phần phân tử bị tách ra là liên kết giữa tác nhân và proton. Rõ ràng đây là những phản ứng tách nucleophin.

e) Nghiên cứu cơ chế phản ứng

Cơ chế phản ứng là con đường chi tiết mà phản ứng diễn ra. Do đó muốn mô tả cơ chế của một phản ứng cụ thể nào đó thì ta cần phải hiểu biết hơn rất nhiều so với những điều đã biết trong phần phân loại phản ứng. Thông thường để nghiên cứu một phản ứng, người ta đề ra một số cơ chế có thể có về mặt lí thuyết, rồi tìm các dữ kiện thực nghiệm để chứng minh cho một cơ chế nào đó hợp lí hơn cả.

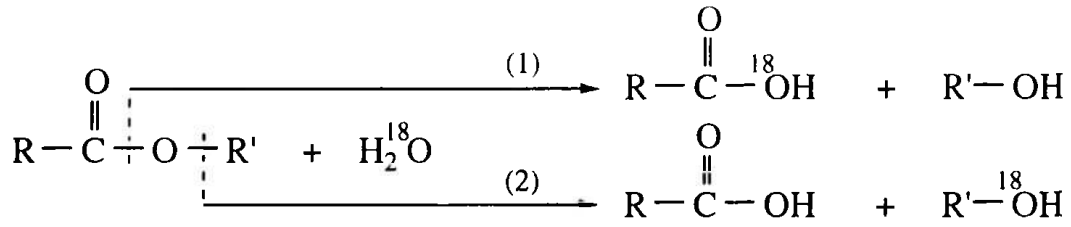
e_1) Phương pháp động học

Nhờ khảo sát động học của phản ứng, ta có thể thu được nhiều dữ kiện để chứng minh cơ chế phản ứng. Tuy vậy, việc sử dụng các dữ kiện động học không phải là vấn đề đơn giản. Thí dụ phản ứng thuỷ phân dẫn xuất halogen RHal xảy ra theo phương trình động học $v \sim [RHal]$. Song nếu từ đó mà kết luận rằng trong giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng không có sự tham gia của phân tử nước thì không đúng. Nước đã đóng vai trò của dung môi và vì nồng độ rất lớn nên thực tế coi như không đổi và không tham gia vào phương trình động học của phản ứng.

Một số rất lớn phản ứng hữu cơ xảy ra trong dung dịch và chỉ những biến thiên nhỏ về dung môi cũng có thể gây những biến đổi lớn đến tốc độ và cơ chế phản ứng, nhất là những phản ứng có sinh ra hợp chất trung gian là ion (thí dụ cacbocation, cacbanion). Trong những trường hợp đó cần phải đặc biệt chú ý đến ảnh hưởng của dung môi. Còn khi phản ứng tiến hành với sự tạo thành các gốc tự do trung gian thì ảnh hưởng của dung môi là không đáng kể.

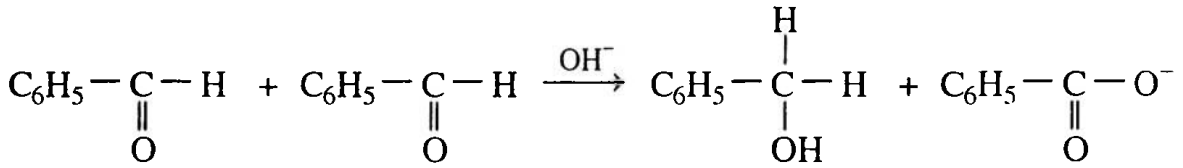
e_2) Phương pháp dùng nguyên tử đánh dấu

Về nguyên tắc, các dữ kiện động học không cho biết là ở giai đoạn nào xảy ra sự đứt của một liên kết cộng hóa trị nhất định. Do đó để giải quyết hiệu quả vấn đề này, người ta thường dùng các chất đồng vị. Thí dụ phản ứng thuỷ phân este trong dung dịch nước về mặt lí thuyết có thể xảy ra theo hai cách : cắt liên kết axyl – oxi (1) hay cắt liên kết ankyl – oxi (2).



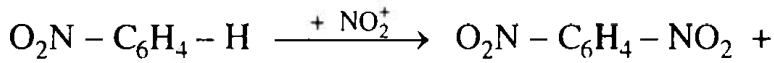
Dùng nước nặng chứa ^{18}O để thuỷ phân rồi theo dõi thành phần của ^{18}O trong sản phẩm phản ứng ta sẽ biết được phản ứng thuỷ phân xảy ra theo cách (1) hay theo cách (2). Nếu ancol tạo thành có chứa ^{18}O (còn axit thì không) ta có thể kết luận là phản ứng xảy ra theo cách (2), còn trái lại là phản ứng xảy ra theo cách (1). Trong thực tế, đa số các este bị thuỷ phân bằng $H_2^{18}O$ tạo ra axit chứa ^{18}O, tức là theo cách (1).

Để làm sáng tỏ một số vấn đề có liên quan với cơ chế phản ứng, người ta cũng hay dùng nước nặng D_2O. Chẳng hạn khi nghiên cứu cơ chế phản ứng Cannizaro :



có vấn đề là nguyên tử hiđro trong nhóm CH_2 của ancol benzylic sinh ra lấy từ phân tử anđehit thứ hai hay lấy từ dung môi (nước). Nếu nguyên tử hiđro đó được lấy từ nước thì khi tiến hành phản ứng trong nước nặng D_2O phải sinh ra hợp chất C_6H_5CHDOH. Nhưng trong thực tế không thu được kết quả như vậy, do đó có thể kết luận rằng ở đây có sự chuyển dịch trực tiếp hiđro từ phân tử anđehit này sang phân tử anđehit khác.

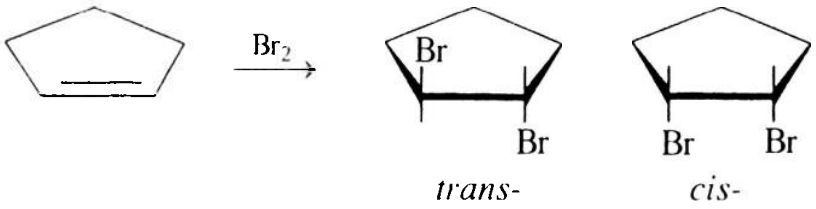
Ngoài ra để giải quyết vấn đề liên kết C–H nào đứt ra ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng người ta dùng các hợp chất có chứa đồng vị của hiđro. Thí dụ khi nitro hóa nitrobenzen thì xảy ra sự đứt liên kết C–H và tạo thành liên kết C–NO_2 :



Ở đây xuất hiện câu hỏi là chỉ có một hay cả hai quá trình quyết định tốc độ phản ứng. Người ta đã tiến hành nitro hóa nitrobenzen không đánh dấu, nitrobenzen đánh dấu bằng đơteri và nitrobenzen đánh dấu bằng triti nhưng không nhận thấy sự khác nhau rõ rệt về tốc độ nitro hóa của ba hợp chất này. Điều đó chứng tỏ rằng giai đoạn đứt của liên kết C – H không phải là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, vì trong trường hợp ngược lại người ta phải nhận thấy sự giảm tốc độ phản ứng khi đi từ hợp chất có chứa hiđro sang hợp chất có chứa đơteri và triti (hiệu ứng đồng vị động học).

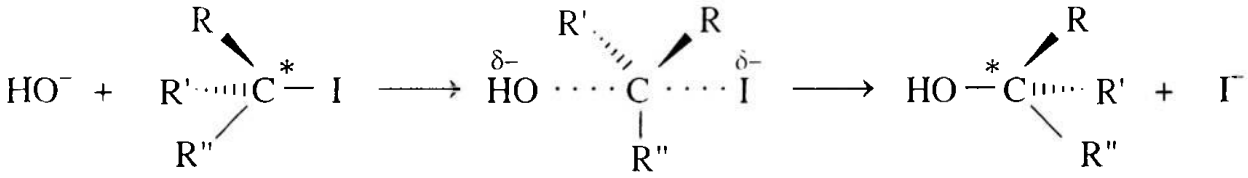
e_3) Phương pháp hóa học lập thể

Khảo sát hóa học lập thể của phản ứng cũng là một phương pháp rất có hiệu lực để nghiên cứu cơ chế phản ứng. Chẳng hạn trong phản ứng cộng hợp brom vào xiclopenten, người ta chỉ thu được sản phẩm có cấu hình *trans*. Điều đó chứng tỏ rằng hai nguyên tử brom cộng vào nối đôi không đồng thời, vì trong trường hợp ngược lại đã sinh ra sản phẩm có cấu hình *cis*.



trans- *cis-*

Theo dõi sự biến đổi ở trung tâm bất đối xứng của hợp chất quang hoạt trong phản ứng thế nucleophin cho phép rút ra kết luận về cơ chế phản ứng này. Thí dụ khi thuỷ phân dẫn xuất halogen nếu thấy xảy ra sự quay cấu hình là chính, ta có thể cho rằng sự thế ở đây theo cơ chế lưỡng phân tử :



e_4) Phương pháp khảo sát hiệu ứng đồng vị

Sự hiểu biết của chúng ta về phản ứng nhiều giai đoạn là không đầy đủ ; chúng ta không dự đoán được tốc độ phản ứng nên không biết được giai đoạn nào là chậm nhất khống chế tốc độ. Một trong những phương pháp thực nghiệm để tìm ra giai đoạn chậm nhất khống chế tốc độ là phương pháp đồng vị, dựa trên sự thay đổi tốc độ phản ứng khi sử dụng các đồng vị khác nhau. Đồng vị được sử dụng phổ biến nhất là đơteri (D), một đồng vị của hiđro có số khối bằng 2 gồm một proton và một nơtron trong hạt nhân. Mặc dầu hóa học của đơteri gần giống với hiđro, nhưng liên kết với đơteri bền hơn một ít so với liên kết với hiđro, và năng lương hoạt hóa làm đứt liên kết với đơteri lớn hơn một ít so với năng lượng hoạt hóa làm đứt liên kết với hiđro.

Nếu trong giai đoạn chậm nhất một nguyên tử H bị đứt thì khi thay thế một nguyên tử hidro bằng đơteri, phản ứng sẽ xảy ra chậm hơn. Thí dụ tốc độ phản ứng clo hóa metan (CH_4) theo cơ chế gốc tự do nhanh hơn tốc độ phản ứng clo hóa CD_4 12 lần. Điều đó chứng tỏ liên kết C – H (hoặc C – D) bị đứt trong giai đoạn chậm nhất.

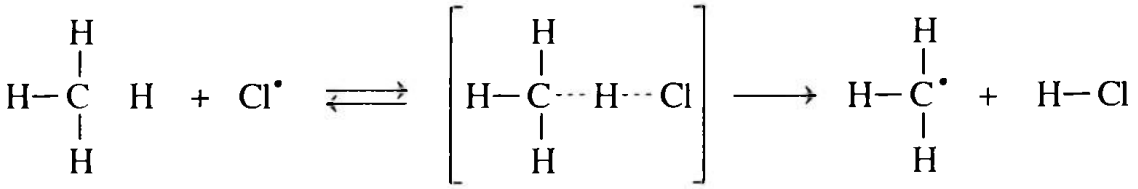
Phản ứng nhanh hơn :

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl + HCl \qquad \text{tốc độ tương đối} = 12$$

Phản ứng chậm hơn :

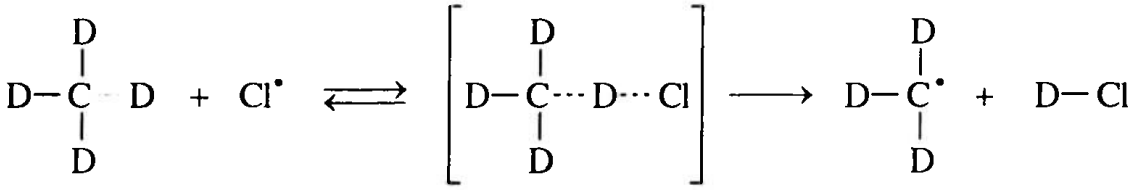
$$CD_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CD_3Cl + DCl \qquad \text{tốc độ tương đối} = 1$$

Giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ :



Liên kết C – H trong
trạng thái chuyển tiếp bị đứt

Giai đoạn chậm hơn với đơteri :



Liên kết C – D trong
trạng thái chuyển tiếp bị đứt

e_5) Phương pháp khảo sát hợp chất trung gian

Việc tìm hiểu cấu trúc của hợp chất trung gian cũng là một dẫn chứng tốt về cơ chế phản ứng. Thí dụ trong phản ứng thoái biến Hopman của amit, nhờ tách được các hợp chất trung gian : N-bromamit RCONHBr, anion của N-bromamit $RCO\bar{N}Br$ và isoxianat RNCO mà người ta có được kết luận chính xác về cơ chế của phản ứng này. Đối với các trường hợp khác nếu không tách riêng được hợp chất trung gian thì có thể xác định sự xuất hiện của chúng bằng các phương pháp vật lí hiện đại (như phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ electron, v.v...) hoặc đưa vào hỗn hợp phản ứng những chất được giả thiết là hợp chất trung gian xem chúng có làm tăng tốc độ phản ứng hay không. Đôi khi người ta đưa vào hỗn hợp phản ứng những chất có tác dụng "bẫy" hợp chất trung gian. Thí dụ nếu hợp chất trung gian là một gốc tự do hoạt động thì khi đưa olefin vào gốc đó sẽ khơi mào phản ứng trùng hợp olefin.

e_6) Các phương pháp nghiên cứu khác

Ngoài những phương pháp nghiên cứu đã nêu, người ta còn biết những phương pháp khác để nghiên cứu cơ chế phản ứng. Chẳng hạn việc khảo sát cấu trúc của các sản phẩm phản ứng, cũng như so sánh cấu trúc của các sản phẩm với cấu trúc của chất đầu cho ta nhiều dữ kiện về cơ chế phản ứng. Tốc độ cao thấp bất thường của một phản ứng nào đó so với tốc độ của các phản ứng tương tự tiến hành trong cùng điều kiện với sự tham gia của các hợp chất có cấu tạo giống nhau cũng có thể dùng làm cơ sở để chứng minh là cơ chế của phản ứng này khác với cơ chế giả thiết. Cuối cùng là dựa vào loại chất xúc tác đã dùng người ta cũng có thể suy ra được cơ chế phản ứng.

Chương 2

HIĐROCACBON NO (ANKAN VÀ XICLOANKAN)

Hiđrocacbon no là những hợp chất hữu cơ đơn giản nhất không chứa nhóm chức nào. Tên gọi hiđrocacbon no, đã phản ánh đặc tính là tất cả các nguyên tử cacbon liên kết với nhau trực tiếp bằng liên kết đơn (tất cả các nguyên tử cacbon đều ở trạng thái lai hóa sp^3).

Ankan là những hiđrocacbon no mạch hở (axiclic). Công thức chung của ankan là C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$) ; đối với ankan không phân nhánh, mạch dài có thể biểu diễn bằng công thức $H-(CH_2)_n-H$. Ankan đơn giản nhất là CH_4, nó hợp cùng các ankan khác như C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}... thành một dãy đồng đẳng mà thành phần cấu tạo chỉ khác nhau bởi một hay nhiều nhóm metylen CH_2. Ankan không phân nhánh được gọi là ankan mạch thẳng (*n*-ankan) để phân biệt với ankan có mạch liên kết cacbon-cacbon phân nhánh.

Xicloankan là những hiđrocacbon no mạch vòng (alixiclic). Nếu phân tử chỉ có một vòng (monoxicloankan) thì công thức chung là C_nH_{2n} ($n \geq 3$) tức là kém ankan hai nguyên tử H, thí dụ C_6H_{12} hay $(CH_2)_6$.

A. ANKAN

2.1 Đồng phân, danh pháp và cấu trúc

2.1.1 Đồng phân

Ba ankan đầu tiên của dãy đồng đẳng chỉ có một cách sắp xếp các nguyên tử cacbon, đến butan C_4H_{10} có hai cách sắp xếp, đó là các đồng phân *n*-butan và isobutan. *n*-Butan có mạch cacbon không phân nhánh, ở isobutan thì mạch cacbon phân nhánh, chúng là hai đồng phân cấu tạo :

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \; ; \; H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Tương tự như vậy, pentan (C_5H_{12}) có ba đồng phân cấu tạo :

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \; ; \; H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \; ; \; H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

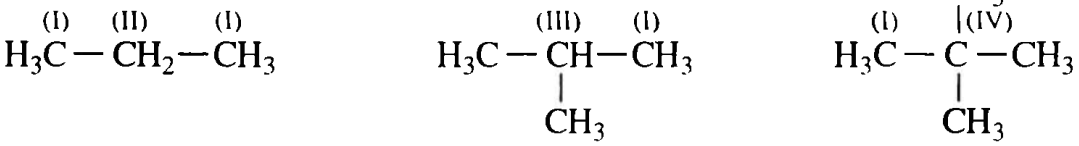
n-Pentan Isopentan Neopentan

Từ C_7H_{16}, nếu trong phân tử có nguyên tử cacbon bất đối thì ngoài đồng phân cấu tạo còn có đồng phân quang học. Số lượng đồng phân tăng lên nhanh chóng theo số n các nguyên tử cacbon trong phân tử (bảng 2.1).

Bảng 2.1 Số đồng phân của các ankan

Số C (n)	Tên gọi	Số đồng phân cấu tạo	Số đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể
1	Metan	1	1
2	Etan	1	1
3	Propan	1	1
4	Butan	2	2
5	Pentan	3	3
6	Hexan	5	5
7	Heptan	9	11
8	Octan	18	24
9	Nonan	35	55
10	Đecan	75	136

Trong phân tử ankan, trừ metan, mỗi nguyên tử C có thể liên kết với một, hai, ba hoặc bốn nguyên tử cacbon khác, trên cơ sở đó ta phân biệt nguyên tử cacbon bậc một (I), bậc hai (II), bậc ba (III) hay bậc bốn (IV), thí dụ :



Ta cũng phân biệt nguyên tử hiđro bậc một, bậc hai hoặc bậc ba, tuỳ theo nó liên kết với nguyên tử cacbon nào.

2.1.2 Danh pháp

Có hai loại danh pháp chính : danh pháp thường và danh pháp hệ thống. Giữa hai loại đó có loại danh pháp trung gian gọi là danh pháp nửa hệ thống.

Danh pháp thường của một chất có liên quan đến nguồn gốc tìm ra nó hoặc tính chất bên ngoài của chất như màu sắc, mùi vị...

Danh pháp hệ thống dựa vào những nguyên tắc chặt chẽ, do đó cho phép gọi tên được hầu hết các chất hữu cơ. Tiêu biểu cho loại vừa nêu là danh pháp IUPAC do Hiệp hội quốc tế hóa học cơ bản và ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry) quy định trên cơ sở cải tiến, hoàn thiện và phát triển danh pháp Giơnevơ trước đây.

Danh pháp IUPAC

a) Ankan mạch không nhánh

Tên gọi tất cả các hợp chất đều tận cùng bằng **–an**. Bốn chất đầu có tên nửa hệ thống lần lượt là metan, etan, propan và butan. Tên của các đồng đẳng cao hơn đều gồm phần nền để chỉ số lượng nguyên tử cacbon như pent- (C_5), hex- (C_6), hept- (C_7)... và phần đuôi (suffix) đặc trưng cho hiđrocacbon no là –an (xem bảng 2.1).

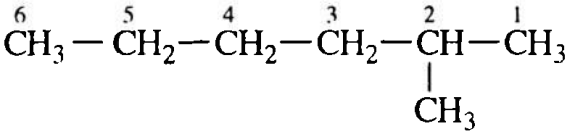
b) Gốc ankyl không có nhánh

Tên của gốc hóa trị một xuất phát từ tên của ankan tương ứng chỉ đổi đuôi **–an** thành **–yl**. Thí dụ $CH_3–$: metyl ; $CH_3CH_2CH_2CH_2–$: butyl.

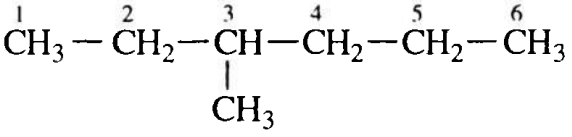
c) Ankan có mạch nhánh

Ankan có nhánh được coi như cấu thành từ một mạch chính và các nhánh bên là những nhóm thế. Tên của ankan gồm tên của các nhánh và tên mạch chính.

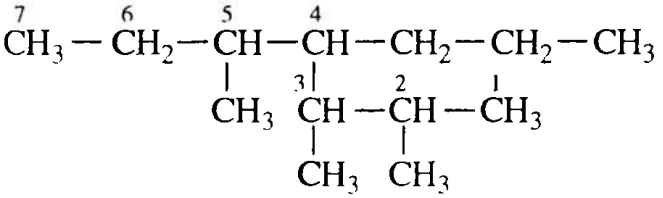
Trước hết cần xác định mạch chính. Đó là mạch cacbon dài nhất, nếu có đồng thời một số mạch dài nhất mà bằng nhau thì chọn mạch có nhiều nhánh nhất. Đánh số nguyên tử cacbon trên mạch chính xuất phát từ đầu nào gần mạch nhánh và sao cho tổng các chỉ số về vị trí là nhỏ nhất. Gọi tên các nhánh (các nhóm thế ankyl) cùng với các chỉ số về vị trí (đặt chỉ số trước tên mỗi nhánh, có ngăn cách bằng một gạch nối) rồi đến tên mạch chính được tận cùng bằng –an. Nếu có từ hai mạch nhánh trở lên thì gọi tên chúng lần lượt theo bảng chữ cái (butyl → etyl → đimetyl → propyl...). Trong trường hợp có hai, ba, bốn... mạch nhánh đồng nhất và đơn giản thì dùng thêm các tiền tố như đi- (hai lần), tri- (ba lần), tetra- (bốn lần) v.v... Chú ý rằng IUPAC vẫn dùng tên thường của các ankan có nhánh. Tiền tố iso (thường viết liền) để chỉ ankan từ C_4 đến C_5 có nhóm $(CH_3)_2CH$ nối với đầu mạch cacbon liên tục ; tiền tố neo- (cũng thường viết liền) dùng để chỉ ankan C_5 và C_6 có nhóm $(CH_3)_3C$ nối với cacbon còn lại, tiền tố *n*- (viết rời, có gạch nối) dùng để chỉ các ankan có mạch liên tục không phân nhánh. Tiền tố *sec*- nói lên rằng hóa trị tự do thuộc nguyên tử C bậc hai ; còn tiền tố *tert*- nói lên gốc hóa trị tự do ở nguyên tử cacbon bậc ba. Các quy tắc trên được thấy rõ từ các thí dụ sau :



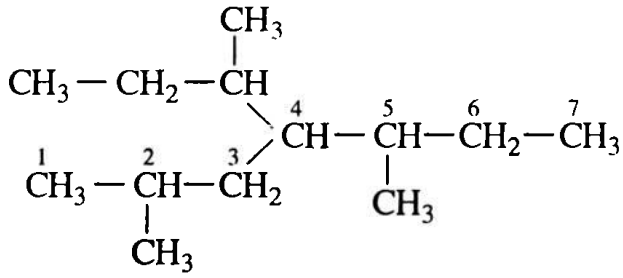
2-Metylhexan



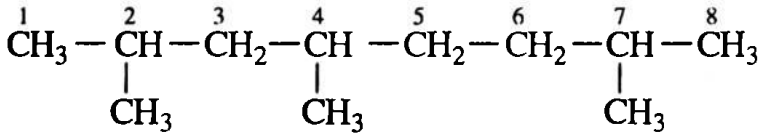
3-Metylhexan



2,3,5-Trimetyl-4-*n*-propylheptan



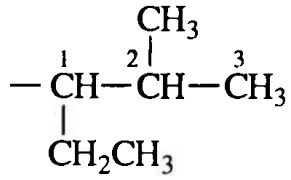
4-*sec*-Butyl-2,5-đimetylheptan



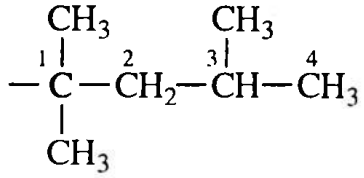
2,4,7-Trimetyloctan

d) Gốc ankyl có mạch nhánh

Muốn gọi tên gốc ankyl hóa trị một có mạch nhánh người ta chọn mạch dài nhất có chứa hóa trị tự do ở đầu làm mạch chính, rồi đánh số bắt đầu từ nguyên tử cacbon mang hóa trị tự do, sau đó gọi tên các mạch nhánh theo trình tự chữ cái kèm theo chỉ số về vị trí rồi đến tên của gốc mạch chính

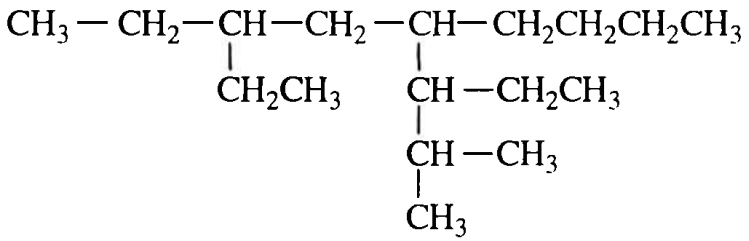


1-Etyl-2-metylpropyl



1,1,3-Trimetylbutyl

Tên của gốc có mạch nhánh sẽ được đặt trong ngoặc khi gọi tên ankan. Thí dụ :



3-Etyl-5-(1-etyl-2-metylpropyl)nonan

IUPAC vẫn cho phép dùng tên thường của các gốc sau đây :

$(CH_3)_2CH-$	: Isopropyl (metyletyl)
$(CH_3)_2CHCH_2-$	: Isobutyl (2-metylpropyl)
$CH_3CH_2(CH_3)CH-$	: *sec*-Butyl (1-metylpropyl)
$(CH_3)_3C-$	: *tert*-Butyl (1,1-đimetyletyl)
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2-$	: Isopentyl (3-metylbutyl) còn gọi isoamyl
$(CH_3)_3CCH_2-$	: Neopentyl (2,2-đimetylpropyl)
$CH_3CH_2(CH_3)_2C-$	: *tert*-Pentyl (1,1-đimetylpropyl)

e) Gốc hiđrocacbon no đa hóa trị

Tên của gốc có hai hóa trị tự do ở một nguyên tử cacbon được hình thành từ tên của gốc hóa trị một tương ứng bằng cách nối thêm *iden* vào tiếp vị ngữ -yl của gốc hóa trị một. Thí dụ :

$CH_3 - CH =$: etyliđen

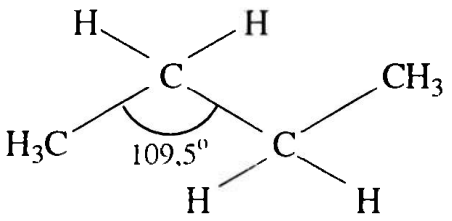
$(CH_3)_2C =$: isopropyliđen

Các gốc có hai hóa trị tự do phân bố ở hai đầu mạch thường được gọi là metylen kèm theo tiền tố chỉ độ bội nói lên số lượng nhóm metylen $- CH_2 -$, trừ trường hợp hai hóa trị tự do ở vị trí 1, 2 :

$- CH_2 -$	: metylen	$- CH_2(CH_2)_2CH_2 -$	: tetrametylen
$- CH_2 - CH_2 -$	: etylen	$- CH_2(CH_2)_4CH_2 -$	: hexametylen
$- CH_2 - CH_2 - CH_2 -$	: trimetylen	$- CH(CH_3)CH_2 -$	: propylen

2.1.3 Cấu trúc và cấu dạng

Mặc dù ankan không hoạt động như các hợp chất hữu cơ khác, nhưng chúng có nhiều đặc trưng về cấu trúc. Tất cả các nguyên tử cacbon trong phân tử ankan đều có trạng thái lai hóa sp^3, liên kết cacbon – cacbon được tạo thành bằng sự xen phủ của các obitan lai hóa sp^3, còn liên kết C – H là sự xen phủ của obitan lai hóa sp^3 của cacbon và obitan 1s của hiđro, góc hóa trị vào khoảng 109,5°. Vì vậy mạch cacbon có hình ziczac



a) Cấu trúc của metan

Metan, CH_4 là ankan đơn giản nhất có cấu tạo tứ diện với góc liên kết 109,5°, bốn nguyên tử hiđro liên kết cộng hóa trị với nguyên tử cacbon trung tâm, với độ dài liên kết 1,09 Å.

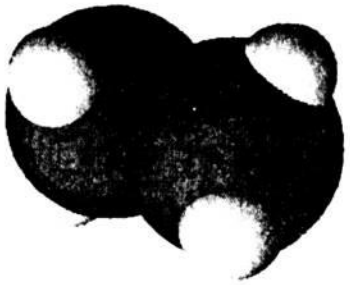
b) Cấu dạng của etan

Etan, $CH_3 - CH_3$ có hai cacbon, là sự kết hợp hai nhóm metyl với sự xen phủ các obitan lai hóa sp^3 để hình thành liên kết σ giữa chúng.

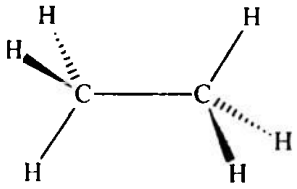
Độ dài liên kết C – C là 1,54 Å. Liên kết σ cacbon-cacbon có đối xứng trục, nghĩa là tiết diện của obitan σ này là tròn. Kiểu đối xứng như thế của liên kết σ cho phép sự quay tự do quanh liên kết đơn C – C trong ankan, bởi vì khi quay như thế sự xen phủ giữa các obitan lai hóa sp^3 của các nguyên tử cacbon bên cạnh không bị phá vỡ. Chính vì có sự quay tự do quanh trục liên kết C – C nên phân tử ankan có các cấu dạng khác nhau.

Để mô tả các cấu dạng người ta thường dùng công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen (hình 2.1a và 2.1b).

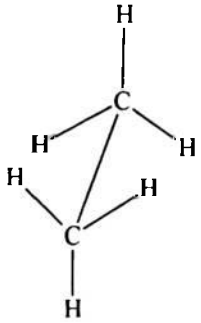
Mô hình khối cầu - thanh nối



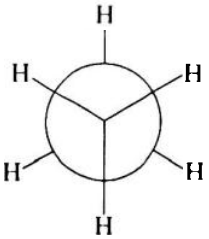
Mô hình khối cầu đặc



Công thức nét chấm - nét đậm

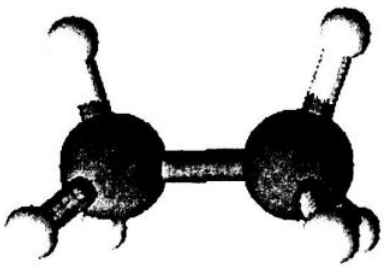


Công thức phối cảnh

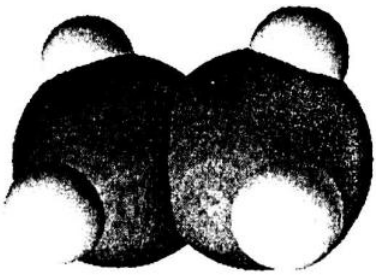


Công thức chiếu Niumen

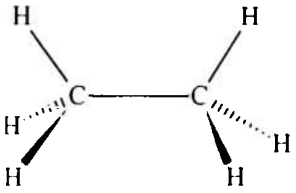
Hình 2.1a Cấu dạng xen kẽ của etan



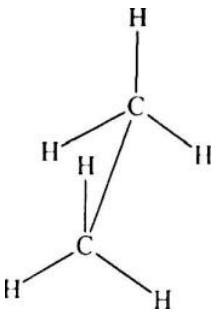
Mô hình khối cầu - thanh nối



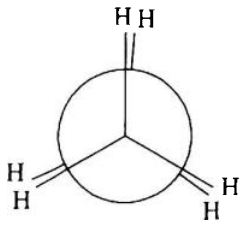
Mô hình khối cầu đặc



Công thức nét chấm - nét đậm



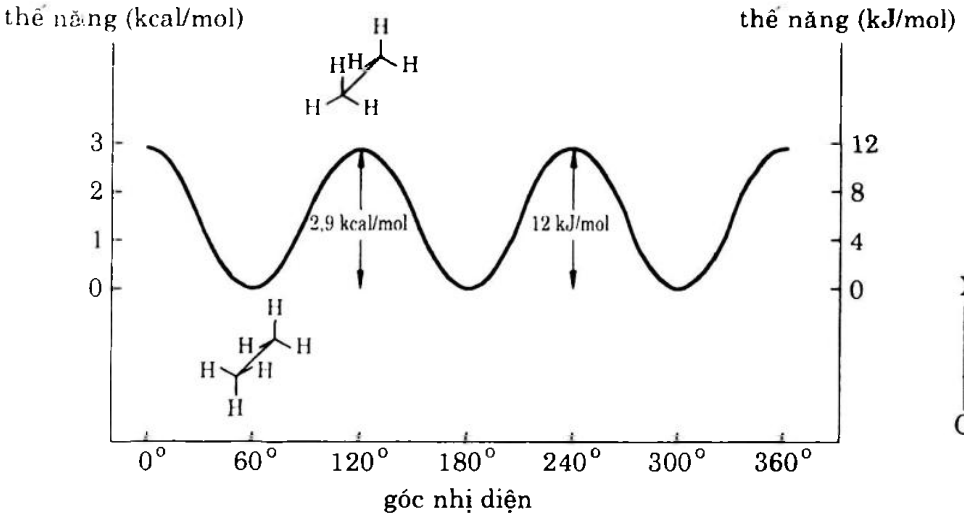
Công thức phối cảnh



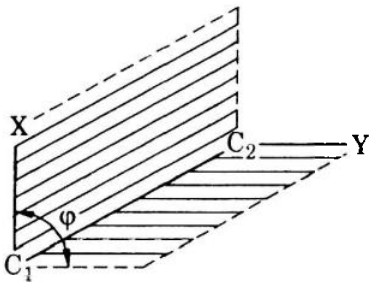
Công thức chiếu Niumen

Hình 2.1b Cấu dạng che khuất của etan

Hình 2.2 dẫn ra sự thay đổi thế năng của etan khi có sự quay đủ một vòng xung quanh liên kết đơn C – C. Trên trục tung đặt các trị số năng lượng, trên trục hoành đặt các trị số của góc nhị diện hay góc quay φ (hình 2.3).



Hình 2.2 Giản đồ thế năng các cấu dạng của etan



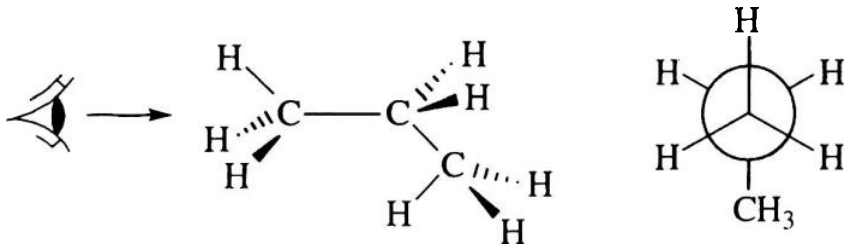
Hình 2.3 Góc nhị diện

Góc nhị diện là góc giữa hai mặt phẳng, một mặt phẳng đi qua liên kết $C_1 - C_2$ và liên kết $C_1 - X$, còn mặt phẳng kia đi qua liên kết $C_1 - C_2$ và liên kết $C_2 - Y$; trong trường hợp etan thì X và Y là các nguyên tử hiđro. Đối với etan có khả năng có sáu cấu dạng đặc biệt : những **cấu dạng che khuất** ứng với năng lượng cực đại (đối với cấu dạng này $\varphi = 0^o$, 120° hay 240°) và những **cấu dạng xen kẽ** ứng với năng lượng cực tiểu ($\varphi = 60^o$, 180° hay 300°). Các cấu dạng này được dẫn ra trên hình 2.2.

Khi nhóm metyl quay một vòng từ 0 đến 360° thì hàng rào thế lặp lại ba lần. Muốn vượt qua được hàng rào thế này thì cần phải kích thích bằng một năng lượng. Dựa vào các số liệu về phổ và các phép đo chính xác nhiệt lượng riêng, người ta đã tính được giá trị của năng lượng đó là 2,9 kcal/mol (12 kJ/mol).

c) Cấu dạng của propan

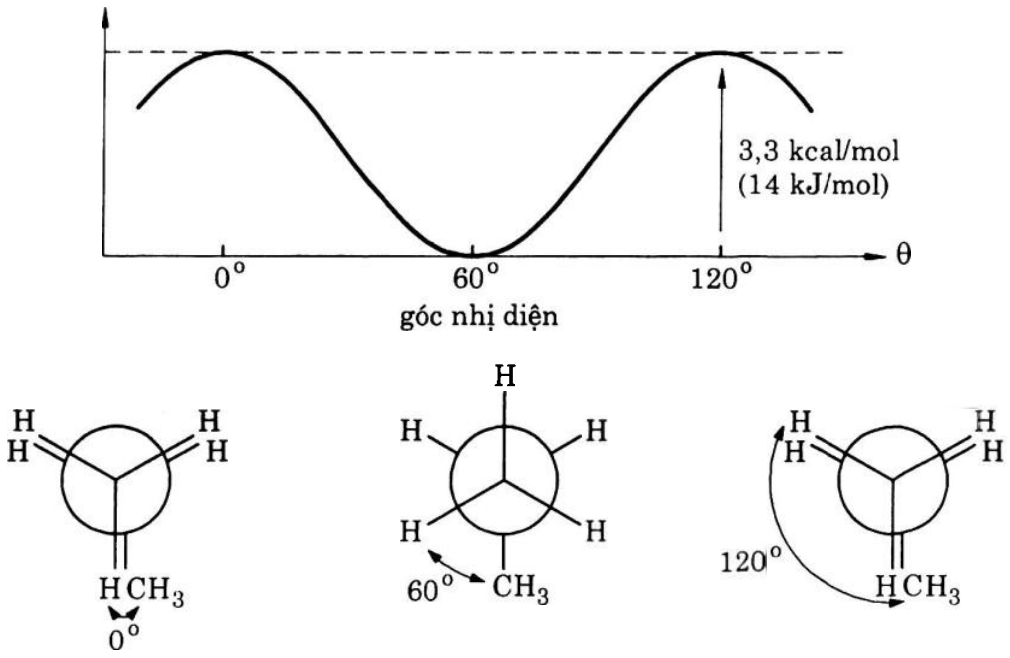
Công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen của propan được biểu diễn ở hình 2.4 :



Công thức nét chấm - nét đậm Công thức chiếu Niumen

Hình 2.4 Cấu dạng xen kẽ của propan

Từ giản đồ năng lượng (hình 2.5) ta thấy rằng dạng xen kẽ bền hơn dạng che khuất khoảng 3,3 kcal/mol (14 kJ/mol).

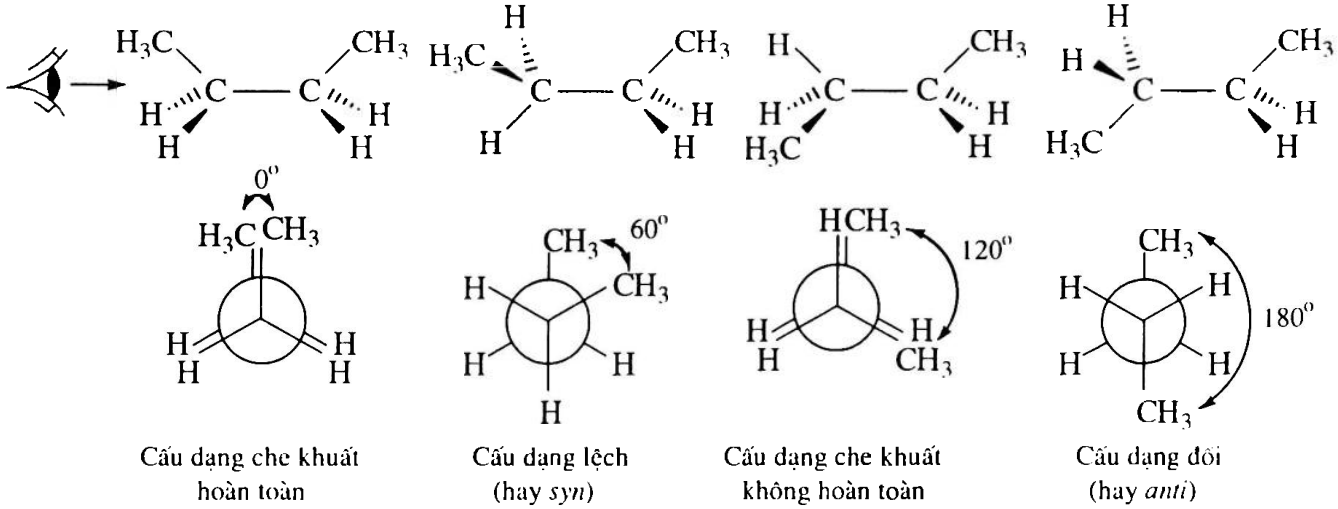


Hình 2.5 Giản đồ thế năng các cấu dạng của propan

Như vậy, do sự che khuất của liên kết C – CH_3 với C – H mà cấu dạng khuất của propan kém bền hơn etan 0,3 kcal (1,3 kJ).

d) Cấu dạng của *n*-butan

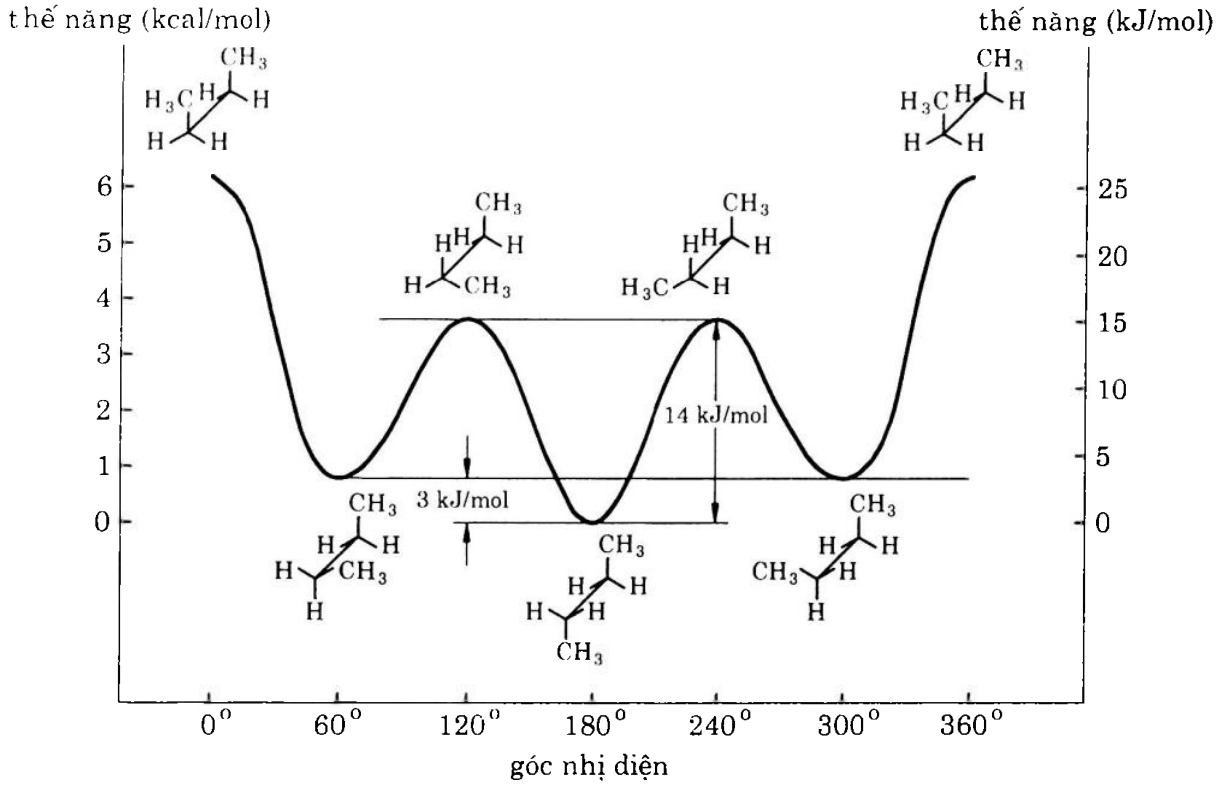
Khi quay xung quanh liên kết $C_2 – C_3$ một vòng từ 0 đến 360° thì phân tử *n*-butan có ba cấu dạng xen kẽ và ba cấu dạng che khuất. Khảo sát bằng mô hình phân tử cho thấy các cấu dạng lệch (hay *syn*) cũng như các cấu dạng nửa khuất (che khuất) là đối xứng vật - ảnh và do đó ở mức năng lượng như nhau (hình 2.6) nên chỉ có 4 mức năng lượng.



Hình 2.6a Các cấu dạng của *n*-butan

Cấu dạng ưu tiên là cấu dạng đối, vì ở đây hai nhóm metyl ở cách xa nhau nhất. Cấu dạng này bền hơn cấu dạng lệch 0,9 kcal (3,8 kJ), bền hơn cấu dạng nửa khuất 3,6 kcal (15 kJ) và cấu dạng khuất ~ 5 kcal (21 kJ). Như vậy, sự quay quanh liên kết C – C bị hạn chế và do đó tồn tại các cấu dạng thuận lợi hơn về mặt năng lượng. Ta gọi các cấu dạng có thể tồn tại bền

vững là các đồng phân cấu dạng (conformer). Các đồng phân cấu dạng này thực tế tồn tại và có thể nhận biết được qua các khảo sát vật lý và hóa học song không phân lập được chúng riêng ra khỏi nhau, vì chúng dễ chuyển hóa lẫn nhau qua việc quay quanh trục liên kết đơn. Thông thường, đây cũng là quy ước để phân biệt giữa đồng phân cấu dạng và đồng phân hình học. Hàng rào năng lượng phân biệt các cấu hình thường cao hơn nhiều so với hàng rào thế của sự chuyển hóa giữa các đồng phân cấu dạng.



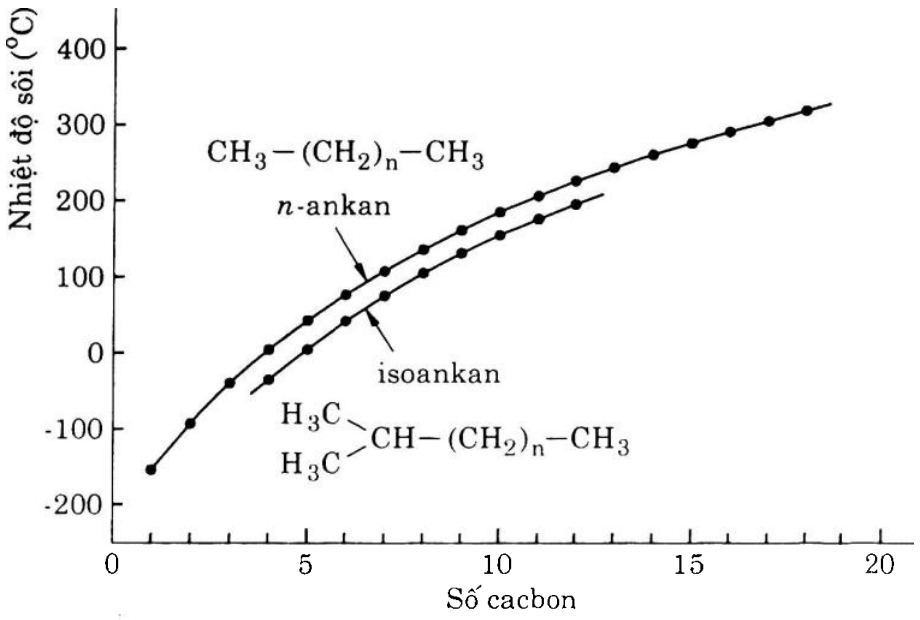
Hình 2.6b Giản đồ thế năng các cấu dạng của *n*-butan

2.2 Tính chất vật lý

Phân tử ankan gồm những liên kết không phân cực, trong ankan chỉ có lực tương tác Van đe Van rất yếu. Từ C_1 đến C_4 là chất khí, từ C_5 đến C_{19} là chất lỏng, còn cao hơn là chất rắn. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tăng dần theo phân tử khối. Tuy nhiên, nếu phân tử khối càng tăng thì hiệu số giữa các nhiệt độ sôi của hai *n*-ankan đứng kề nhau càng giảm đi, vì đối với các hợp chất phân tử khối nhỏ việc đưa thêm một nhóm CH_2 vào mạch phân tử có tác động rõ rệt đến phân tử khối hơn là đối với các hợp chất phân tử khối lớn. Như vậy, các hợp chất đầu dãy dễ tách khỏi nhau bằng cách chưng cất phân đoạn hơn các đồng đẳng cao. Trừ các chất khí, việc thêm vào mạch một nhóm CH_2 làm tăng nhiệt độ sôi lên 30°C cho đến ankan có 10 cacbon, và khoảng 20°C trong các ankan cao hơn (bảng 2.2). Các isoankan có nhiệt độ sôi thấp hơn *n*-ankan một ít và cũng tăng đều đặn với sự tăng phân tử khối (hình 2.7). Ankan có mạch phân nhánh nhiều hơn, có nhiệt độ sôi thấp hơn nữa. Thí dụ : *n*-pentan, isopentan và neopentan có nhiệt độ sôi tương ứng là 36°C, 28°C và 9°C. Sự tăng tính đối xứng cầu làm giảm mức độ tiếp xúc và lực hút giữa các phân tử, làm giảm nhiệt độ sôi.

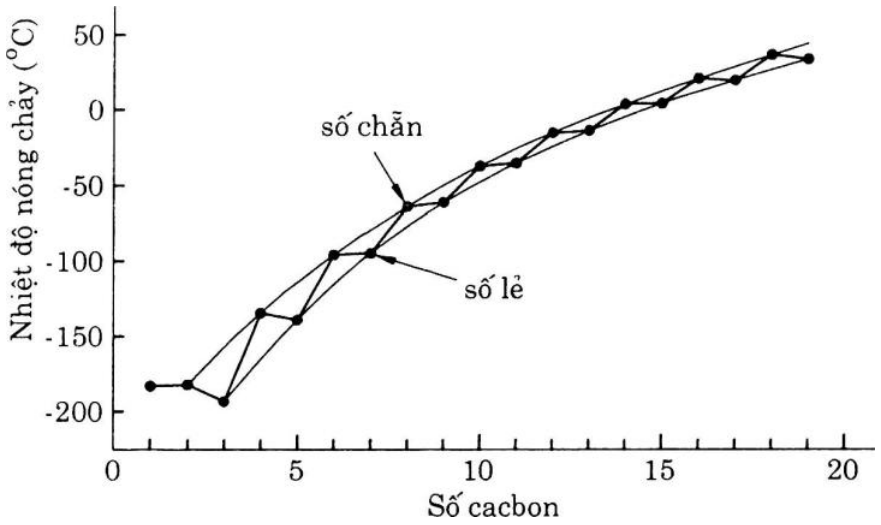
Bảng 2.2 Tính chất vật lý của các *n*-ankan

Ankan	Số cacbon	Cấu trúc	Công thức	t_s (°C/1 atm)	t_{nc} (°C)	Tỷ khối
Metan	1	$H-CH_2-H$	CH_4	–164	–183	0,55
Etan	2	$H-(CH_2)_2-H$	C_2H_6	–89	–183	0,51
Propan	3	$H-(CH_2)_3-H$	C_3H_8	–42	–189	0,50
Butan	4	$H-(CH_2)_4-H$	C_4H_{10}	0	–138	0,58
Pentan	5	$H-(CH_2)_5-H$	C_5H_{12}	36	–130	0,63
Hexan	6	$H-(CH_2)_6-H$	C_6H_{14}	69	–95	0,66
Heptan	7	$H-(CH_2)_7-H$	C_7H_{16}	98	–91	0,68
Octan	8	$H-(CH_2)_8-H$	C_8H_{18}	126	–57	0,70
Nonan	9	$H-(CH_2)_9-H$	C_9H_{20}	151	–51	0,72
Đecan	10	$H-(CH_2)_{10}-H$	$C_{10}H_{22}$	174	–30	0,73
Undecan	11	$H-(CH_2)_{11}-H$	$C_{11}H_{24}$	196	–26	0,74
Đodecan	12	$H-(CH_2)_{12}-H$	$C_{12}H_{26}$	216	–10	0,75
Tridecan	13	$H-(CH_2)_{13}-H$	$C_{13}H_{28}$	235	–5	0,76
Tetradecan	14	$H-(CH_2)_{14}-H$	$C_{14}H_{30}$	254	6	0,76
Pentadecan	15	$H-(CH_2)_{15}-H$	$C_{15}H_{32}$	271	10	0,77
Hexadecan	16	$H-(CH_2)_{16}-H$	$C_{16}H_{34}$	287	18	0,77
Heptadecan	17	$H-(CH_2)_{17}-H$	$C_{17}H_{36}$	303	23	0,76
Octadecan	18	$H-(CH_2)_{18}-H$	$C_{18}H_{38}$	317	28	0,76
Nonadecan	19	$H-(CH_2)_{19}-H$	$C_{19}H_{40}$	330	32	0,78
Eicosan	20	$H-(CH_2)_{20}-H$	$C_{20}H_{42}$	343	37	0,79
Triacontan	30	$H-(CH_2)_{30}-H$	$C_{30}H_{62}$	> 450	66	0,81



Hình 2.7 Nhiệt độ sôi của ankan

Nhiệt độ nóng chảy của các *n*-ankan có số chẵn các nguyên tử cacbon tương đối cao hơn nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất có số lẻ các nguyên tử cacbon, do đó đường biểu diễn các nhiệt độ nóng chảy có dạng hình răng cưa (hình 2.8).



Hình 2.8 Nhiệt độ nóng chảy của *n*-ankan

Hiện tượng này là do cấu trúc tinh thể. Các kết quả phân tích cấu trúc các ankan rắn bằng tia X cho thấy các nguyên tử cacbon của chuỗi phân bố theo hình chữ chi. Ở các chuỗi có số chẵn các nguyên tử cacbon thì các nhóm metyl cuối mạch ở xa nhau, còn ở các chuỗi có số lẻ các nguyên tử cacbon thì các nhóm này ở gần nhau hơn. Nhiệt độ nóng chảy của ankan phân nhánh cũng thường nằm thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các *n*-ankan tương ứng, trừ trường hợp nếu sự phân nhánh làm tăng tính đối xứng của phân tử thì nhiệt độ nóng chảy lại tăng lên. Thí dụ *n*-hexan có nhiệt độ nóng chảy là –95°C ; 2-metylpentan : –154°C ; 2,3-đimetylbutan : –129°C còn 2,2-đimetylbutan là –98°C.

Các ankan không có tính hiđrophin (ưa nước) tức là không có ái lực đối với nước và ít hoặc không tan trong nước. Ngược lại, do hòa tan dễ dàng các chất mỡ và tan được trong đa số các dung môi hữu cơ, các ankan thuộc vào số các chất lipophin (ưa dầu mỡ) điển hình.

Khối lượng riêng của ankan cũng tăng khi tăng số cacbon, song chỉ đạt tới giá trị 0,8g/ml, như vậy ankan nhẹ hơn nước.

Trong phổ hồng ngoại của các ankan xuất hiện các số sóng của dao động hóa trị C – H ở 2960 – 2850 cm^{-1}. Nhóm metyl và metylen có các dao động biến dạng C – H đặc trưng ở trong vùng 1470 – 1350cm^{-1}.

Trên phổ tử ngoại gần (từ 200 nm đến 400 nm) không có cực đại hấp thụ của ankan, vì thế một số ankan được dùng làm dung môi để hòa tan các chất cần ghi phổ tử ngoại

Phổ cộng hưởng từ proton (^{1}H-NMR) của ankan có các tín hiệu đặc trưng ở 0,9 ppm (nhóm – CH_3) ; 1,25 ppm (nhóm – CH_2 –) và 1,5 – 2,0 ppm (nhóm $-\overset{|}{C}H-$), ta có thể nhận biết được một ankan có phân nhánh hay không.

2.3 Tính chất hóa học

Liên kết cộng hóa trị σ trong phân tử A–B có thể phân cắt theo ba cách :

Phân cắt dị li : $A : B \rightarrow A^+ + B:^-$

$A : B \rightarrow A:^- + B^+$

Phân cắt đồng li : $A : B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$

Năng lượng ion hóa liên kết C – H của ankan ở pha khí là quá lớn, thí dụ đối với metan năng lượng ion hóa thành CH_3^+ và H^- là 314 kcal/mol (1306 kJ/mol), nghĩa là quá trình này không thuận lợi về mặt năng lượng. Còn đối với quá trình $CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^+$ lại càng khó hơn. Do đó trong điều kiện bình thường các ankan không phản ứng với axit sunfuric đặc, với dung dịch kiềm đặc, dung dịch $KMnO_4$ và kim loại hoạt động như natri, kali.

Ở ankan phản ứng xảy ra chủ yếu qua con đường phân cắt liên kết theo kiểu đồng li, nghĩa là qua bước hình thành gốc tự do ; đối với metan việc phân cắt thành $CH_3^\bullet$ và $H^\bullet$ chỉ cần 1/3 năng lượng so với quá trình dị li, nghĩa là chỉ cần 104 kcal/mol (435 kJ/mol). Để thực hiện sự phân cắt này, liên kết cần được cung cấp một năng lượng ít nhất bằng năng lượng phân li của nó. Năng lượng được cung cấp có thể là nhiệt do đun nóng, là bức xạ giàu năng lượng (khi chiếu sáng) hoặc do tiếp nhận năng lượng của các gốc khác truyền cho (có mặt các chất khơi mào và xúc tác). Các hóa trị của cacbon trong ankan đều đã bão hòa nên ankan không tham gia phản ứng cộng, chỉ tham gia phản ứng thế, tách và oxi hóa.

2.3.1 Phản ứng thế

a) Clo hóa metan

Nếu đun nóng đến 200°C hoặc chiếu sáng hỗn hợp metan với clo thì xảy ra phản ứng phát nhiệt mạnh :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{hoặc } h\nu]{200^\circ C} CH_3Cl + HCl ; \quad -25 \text{ kcal/mol } (-105 \text{ kJ/mol})$$

Hiệu ứng nhiệt của giai đoạn một clo hóa metan ở pha khí đến CH_3Cl và HCl có thể tính như sau (bảng 2.3).

Liên kết đứt	ΔH° (/mol)	Liên kết tạo thành	ΔH° (/mol)
Cl – Cl	+58 kcal (243kJ)	H – Cl	–103 kcal (–431 kJ)
CH_3 – H	+104 kcal (435 kJ)	CH_3 – Cl	–84 kcal (–351 kJ)
Tổng cộng	+162 kcal (578 kJ)	Tổng cộng	–187 kcal (–782 kJ)

$$\Delta H^\circ = +162 \text{ kcal} + (-187) \text{ kcal} = -25 \text{ kcal } (-106 \text{ kJ})$$

Bảng 2.3 Năng lượng phân li liên kết của sự đứt đồng li $A : B \rightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$

Liên kết	Năng lượng phân li liên kết		Liên kết	Năng lượng phân li liên kết	
	kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol
Liên kết H – X, X – X			*Liên kết với cacbon bậc hai*		
H – H	104	435	$(CH_3)_2CH - H$	95	397
D – D	106	444	$(CH_3)_2CH - F$	106	444
F – F	38	159	$(CH_3)_2CH - Cl$	80	335
Cl – Cl	58	242	$(CH_3)_2CH - Br$	68	285
Br – Br	46	192	$(CH_3)_2CH - I$	53	222
I – I	36	151	$(CH_3)_2CH - OH$	91	381
H – F	136	569			
H – Cl	103	431	*Liên kết với cacbon bậc ba*		
H – Br	88	368			
H – I	71	297	$(CH_3)_3C - H$	91	381
HO – H	119	498	$(CH_3)_3C - F$	106	444
HO – OH	51	213	$(CH_3)_3C - Cl$	79	331
Liên kết metyl			$(CH_3)_3C - Br$	65	272
$CH_3 - H$	104	435	$(CH_3)_3C - I$	50	209
$CH_3 - F$	109	456	$(CH_3)_3C - OH$	91	381
$CH_3 - Cl$	84	351			
$CH_3 - Br$	70	293	*Liên kết C – H khác*		
$CH_3 - I$	56	234	$PhCH_2 - H$	85	356
$CH_3 - OH$	91	381	$CH_2 = CHCH_2 - H$	87	364
Liên kết với cacbon bậc một			$CH_2 = CH - H$	108	452
$CH_3CH_2 - H$	98	410	$Ph - H$	110	460
$CH_3CH_2 - F$	107	448			
$CH_3CH_2 - Cl$	81	339	*Liên kết C – C*		
$CH_3CH_2 - Br$	68	285	$CH_3 - CH_3$	88	368
$CH_3CH_2 - I$	53	222	$CH_3CH_2 - CH_3$	85	356
$CH_3CH_2 - OH$	91	381	$CH_3CH_2 - CH_2CH_3$	82	343
$CH_3CH_2CH_2 - H$	98	410	$(CH_3)_2CH - CH_3$	84	351
$CH_3CH_2CH_2 - F$	107	448	$(CH_3)_3C - CH_3$	81	339
$CH_3CH_2CH_2 - Cl$	81	339			
$CH_3CH_2CH_2 - Br$	68	285			
$CH_3CH_2CH_2 - I$	53	222			
$CH_3CH_2CH_2 - OH$	91	381			

Năng lượng phân li liên kết cũng có thể tính từ nhiệt phản ứng cho mỗi giai đoạn riêng lẻ :

Giai đoạn dây chuyền đầu tiên :

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

Đứt liên kết CH_3–H : +104 kcal/mol (435 kJ/mol)

Hình thành liên kết H–Cl : –103 kcal/mol (–431 kJ/mol)

Tổng cộng : +1 kcal/mol (+4 kJ/mol)

Giai đoạn dây chuyền thứ hai :

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

Đứt liên kết Cl – Cl : +58 kcal/mol (243 kJ/mol)

Hình thành liên kết CH_3 – Cl : –84 kcal/mol (–352 kJ/mol)

Tổng cộng : –26 kcal/mol (–109 kJ/mol)

Toàn bộ quá trình xảy ra là : +1 kcal/mol + (–26 kcal/mol) = –25 kcal/mol.

Hiệu ứng nhiệt tổng cộng ΔH^{o} = –25 kcal/mol (–105 kJ/mol) chứng tỏ rằng việc clo hóa metan là quá trình hoàn toàn có thể xảy ra, mặc dầu hiệu ứng nhiệt thấp không liên quan gì đến tốc độ phản ứng, tốc độ này được xác định bằng năng lượng hoạt động hóa.

Clo hóa metan không dừng lại ở giai đoạn tạo thành metyl clorua, mà tạo thành cả bốn dẫn xuất thế : CH_3Cl, CH_2Cl_2 $CHCl_3$ và CCl_4. Tỉ lệ các dẫn xuất phụ thuộc vào tỉ lệ clo và metan cũng như điều kiện tiến hành phản ứng.

Clo hóa metan và các ankan khác là một thí dụ cổ điển của phản ứng gốc dây chuyền. Có nhiều dẫn chứng về đặc trưng gốc dây chuyền của phản ứng này :

a_1) Việc tạo thành hỗn hợp bốn sản phẩm thế hiđro trong metan bằng clo khi tỉ lệ mol bằng nhau của tác nhân là một bằng chứng về đặc trưng dây chuyền của quá trình, trong đó sản phẩm của giai đoạn đầu là tác nhân của giai đoạn hai, v.v...

a_2) Metan không phản ứng với clo ở nhiệt độ phòng, trong bóng tối. Để tạo thành dẫn xuất halogen cần phải có năng lượng đủ để phân hủy đồng li liên kết Cl – Cl.

a_3) Đối với phản ứng được khơi mào bằng ánh sáng, mỗi một photon hấp thụ gây ra hàng chục ngàn phân tử sản phẩm thế. Điều này chỉ có được trong quá trình cơ chế dây chuyền.

a_4) Oxi kìm hãm hoàn toàn quá trình clo hóa ankan do đó clo không phản ứng với metan nếu trộn lẫn clo với oxi, kể cả khi chiếu sáng hỗn hợp phản ứng. Ở trạng thái cơ bản, oxi là một biradical (gốc kép) $\dot{O} - \dot{O}$ sẽ tương tác mạnh với gốc ankyl :

$$R^{\bullet} + \dot{O} - \dot{O} \rightarrow R - O - O^{\bullet} \text{ (gốc ankylpeoxit)}$$

Oxi là chất ức chế hiệu quả của phản ứng gốc tự do, và thử nghiệm này thường được dùng đối với cơ chế phản ứng kiểu gốc hoặc kiểu ion.

a_5) Khác với oxi, tetraetyl chì có khả năng halogen hóa metan, nó thuộc hợp chất cơ kim với liên kết σ cộng hóa trị cacbon và kim loại. Năng lượng liên kết C – Pb rất nhỏ (31 kcal/mol), khi đun nóng nhẹ hoặc chiếu sáng $Pb(C_2H_5)_4$ bị phân hủy tạo thành chì và gốc etyl :

$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb + 4C_2H_5^{\bullet}$$

Trong trường hợp này gốc etyl là chất khơi mào của quá trình gốc dây chuyền.

Tất cả các yếu tố nêu trên phù hợp với cơ chế gốc dây chuyền của quá trình clo hóa metan. Phản ứng này được khơi mào bởi sự đứt đồng li liên kết của hai nguyên tử clo khi chiếu sáng hoặc đun nóng :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet} + 58 \text{ kcal/mol (243 kJ/mol)}$$

Việc phát sinh gốc dây chuyền được bắt đầu bằng sự đứt liên kết Cl – Cl chứ không phải C – H trong metan vì năng lượng liên kết Cl – Cl thấp hơn khoảng hai lần so với liên kết C – H trong ankan. Giai đoạn đầu tiên của quá trình phát triển mạch thực tế là trung hòa nhiệt, còn giai đoạn thứ hai phát nhiệt mạnh.

Phát triển mạch :

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl + 4 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet} - 109 \text{ kJ/mol}$$

Quá trình này được lặp lại hàng nghìn lần (10.000 lần) và có thể tiếp tục mãi nếu không bị tắt mạch.

Bước tắt mạch :

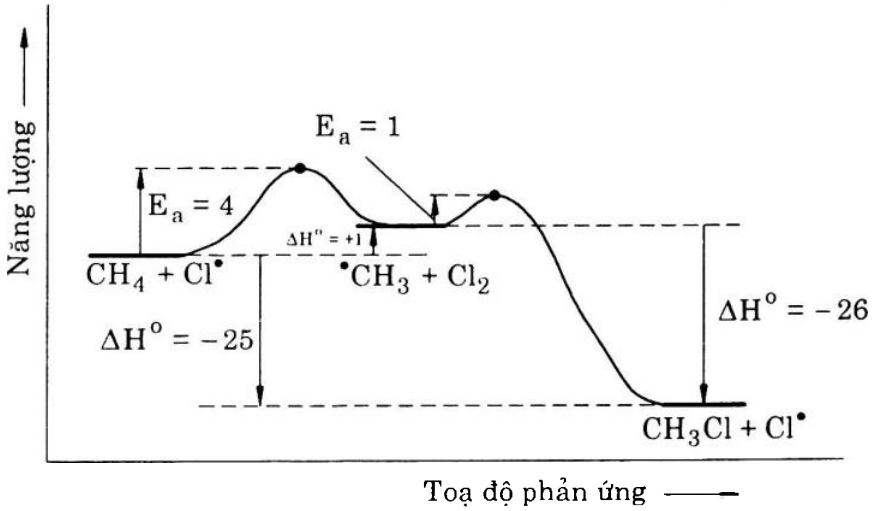
$$Cl^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3CH_3$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$

Tất cả các phản ứng tắt mạch xảy ra rất nhanh ; tốc độ kết hợp của các gốc vượt quá tốc độ của giai đoạn khơi mào mạch, và các giai đoạn này là phát nhiệt.

Giản đồ năng lượng của hai giai đoạn phát triển mạch của phản ứng clo hóa metan được đưa ra ở hình 2.9.



Hình 2.9 Giản đồ năng lượng của phản ứng clo hóa metan

Đó là giản đồ của hai phản ứng nối tiếp, sản phẩm của phản ứng thứ nhất là chất đầu của phản ứng thứ hai. Vì vậy hai giản đồ nối với nhau ở điểm tương ứng với sự tạo thành gốc $CH_3^{\bullet}$ như là chất trung gian có năng lượng cực tiểu giữa trạng thái chuyển tiếp của giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai. Năng lượng hoạt động hóa của giai đoạn một lớn hơn năng lượng hoạt động hóa của giai đoạn hai, nghĩa là khi halogen hóa metan, giai đoạn đầu của sự phát triển mạch là giai đoạn chậm nhất, quyết định tốc độ toàn bộ quá trình.

b) Khả năng phản ứng tương đối của các halogen khác nhau

Cơ chế phản ứng clo hóa metan vừa xét ở trên cũng đúng đối với các halogen khác. Khả năng phản ứng của các halogen với ankan giảm theo dãy : $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. Entanpi của các giai đoạn nối tiếp của phản ứng halogen hóa metan đến CH_3X được dẫn ra trong bảng 2.4.

Từ kết quả của bảng 2.4 rõ ràng phản ứng flo hóa phát nhiệt mạnh, các giai đoạn phát triển mạch có giá trị entanpi âm lớn, điều đó chứng tỏ rất khó kiểm soát phản ứng này.

Bảng 2.4 Entanpi (kJ/mol) của phản ứng halogen hóa metan

Giai đoạn	Phản ứng	ΔH^o, kJ/mol			
		F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Khơi mào mạch	$X_2 \rightarrow 2\,X^{\bullet}$	155	243	192	151
2. Phát triển mạch	$X^{\bullet} + CH_4 \rightarrow CH_3^{\bullet} + HX$	– 138	– 4	63	130
	$CH_3^{\bullet} + X_2 \rightarrow CH_3X + X^{\bullet}$	– 251	– 96	– 87	– 71
3. Tắt mạch	$X^{\bullet} + X^{\bullet} \rightarrow X_2$	– 155	– 243	– 192	– 151
	$CH_4 + X_2 \rightarrow CH_3X + HX$	– 389	– 100	– 24	59

c) Halogen hóa các ankan cao

c_1) Clo hóa propan

Propan, khi monoclo hóa sẽ nhận được hai sản phẩm khác nhau : clo thế cho hiđro ở C bậc một và hiđro ở C bậc hai.

$$CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{1-Clopropan 40\% (}n\text{-propyl clorua)}}{CH_2(Cl)-CH_2-CH_3} + \underset{\text{2-Clopropan 60\% (isopropyl clorua)}}{CH_3-CH(Cl)-CH_3}$$

Tỉ lệ sản phẩm cho thấy sự thế các nguyên tử hiđro bằng clo là khác nhau. Propan có 6 nguyên tử H bậc một (1^oH) và chỉ có hai nguyên tử hiđro bậc hai (2^oH), như vậy sản phẩm chính là do sự thế hiđro bậc hai, xác suất là $\frac{60\%}{2} = 30\%$ cho một nguyên tử, còn hiđro bậc một là $\frac{40\%}{6} = 6{,}67\%$ cho một nguyên tử H. Nguyên tử H bậc

hai hoạt động hơn nguyên tử H bậc một là $\frac{30,0}{6,67} = 4,5$ lần. Mặt khác, gốc bậc hai và trạng thái chuyển tiếp có năng lượng thấp hơn gốc bậc một và trạng thái chuyển tiếp (hình 2.10).

Sự hình thành gốc bậc một :

$$CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow H^{\bullet} + CH_3CH_2\dot{C}H_2 \; ; \; \Delta H = 98 \text{ kcal (410 kJ)}$$

Sự hình thành gốc bậc hai :

$$CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow H^{\bullet} + CH_3\dot{C}HCH_3 \; ; \; \Delta H = 95 \text{ kcal (397 kJ)}$$

Khi dùng năng lượng phân li liên kết ở bảng 2.4 chúng ta có thể tính được ΔH^{o} cho mỗi giai đoạn của phản ứng.

$1^{o}H$ $\quad CH_3-CH_2-CH_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + HCl$

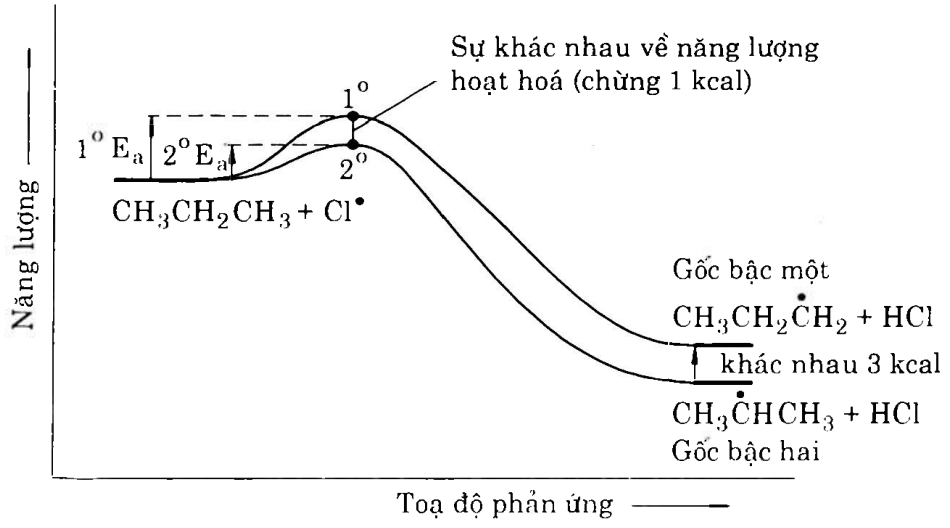
Năng lượng cần để cắt liên kết $CH_3CH_2CH_2-H$	+ 98 kcal/mol (+ 410 kJ/mol)
Năng lượng thoát ra để hình thành liên kết H – Cl	– 103 kcal/mol (– 431 kJ/mol)
Tổng năng lượng của phản ứng ở vị trí bậc một	– 5 kcal/mol (– 21 kJ/mol)

$2^{o}H$ $\quad CH_3-CH_2-CH_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_3 + HCl$

Năng lượng cần để cắt liên kết $(CH_3)_2CH-H$	+ 95 kcal/mol (+ 397 kJ/mol)
Năng lượng thoát ra để hình thành liên kết H – Cl	– 103 kcal/mol (– 431 kJ/mol)
Tổng năng lượng của phản ứng ở vị trí bậc hai	– 8 kcal/mol (– 34 kJ/mol)

Phản ứng tách hiđro bậc hai phát nhiệt mạnh hơn phản ứng tách hiđro bậc một là 3 kcal/mol (13 kJ/mol).

Đường phản ứng của giai đoạn phát triển đầu tiên được thể hiện ở hình 2.10. Năng lượng hoạt hóa để hình thành gốc bậc hai có thấp hơn một ít, vì vậy gốc bậc hai được hình thành nhanh hơn gốc bậc một.



Hình 2.10 Giản đồ năng lượng của giai đoạn phát triển đầu tiên khi clo hóa propan

c_2) Brom hóa propan

Phản ứng brom hóa xảy ra như sau :

$$CH_3-CH_2-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{(97\%)}{CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3} + \underset{(3\%)}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_3} + HBr$$

Sáu hiđro bậc một : $\frac{3\%}{6} = 0,5\%$ cho một H

Hai hiđro bậc hai : $\frac{97\%}{2} = 48,5\%$ cho một H

Như vậy hiđro bậc hai hoạt động hơn hiđro bậc một là $\frac{48,5}{0,5} = 97$ lần.

Tỉ lệ 97 : 1 đối với phản ứng brom hóa so với 45 : 1 đối với phản ứng clo hóa chứng tỏ phản ứng brom hóa chọn lọc hơn phản ứng clo hóa. Để giải thích tính chọn lọc cao, chúng ta phải xem xét trạng thái chuyển tiếp và năng lượng hoạt hóa của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Giống như phản ứng clo hóa, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng brom hóa là giai đoạn phát triển đầu tiên, đó là sự tách nguyên tử hiđro bởi gốc brom.

Năng lượng tách hai loại hiđro như sau :

1^oH $\quad CH_3-CH_2-CH_3 + Br^{\bullet} \longrightarrow CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 + HBr$

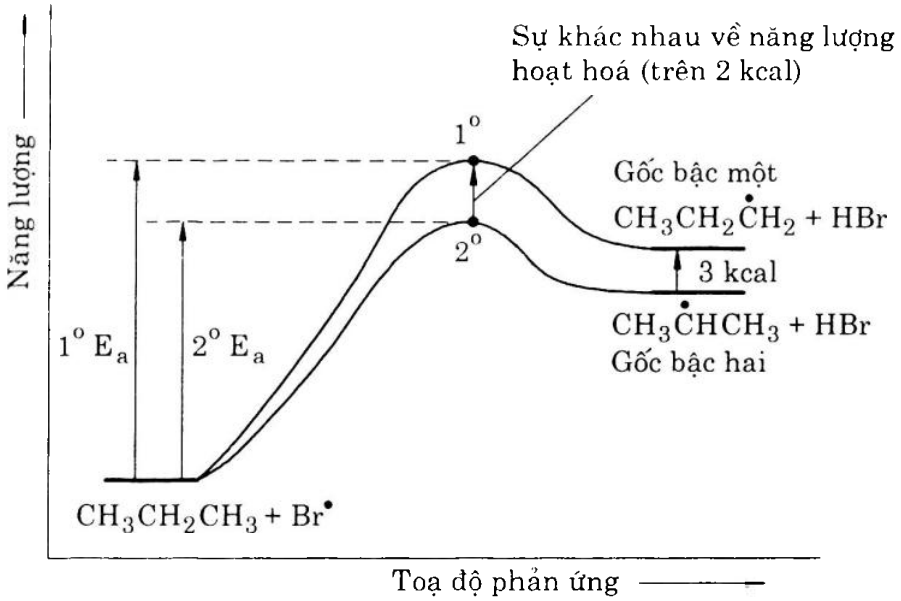
Năng lượng cần để cắt liên kết $CH_3CH_2CH_2-H$	+ 98 kcal/mol (+ 410kJ/mol)
Năng lượng thoát ra để hình thành liên kết H – Br	– 88 kcal/mol (– 368 kJ/mol)
Tổng năng lượng của phản ứng ở vị trí bậc một	+ 10 kcal/mol (+ 42 kJ/mol)

2^oH $\quad CH_3-CH_2-CH_3 + Br^{\bullet} \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_3 + HBr$

Năng lượng cắt liên kết $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-H$	+ 95 kcal/mol (+ 397 kJ/mol)
Năng lượng hình thành liên kết H – Br	– 88 kcal/mol (– 368 kJ/mol)
Tổng năng lượng của phản ứng ở vị trí bậc hai	+ 7 kcal/mol (+ 29 kJ/mol)

Sự khác nhau về năng lượng giữa phản ứng clo hóa và brom hóa là do sự khác nhau về năng lượng phân li của H – Cl (103 kcal) và H – Br (88 kcal). Liên kết H – Br yếu hơn và sự tách nguyên tử hiđro bởi $Br^{\bullet}$ là thu nhiệt. Giai đoạn thu nhiệt này giải thích tại sao việc brom hóa chậm hơn clo hóa, nhưng chưa giải thích được tính chọn lọc cao của phản ứng brom hóa.

Dưới đây ta xét giản đồ năng lượng của phản ứng brom hóa propan ở giai đoạn phát triển đầu tiên (hình 2.11).



Hình 2.11 Giản đồ năng lượng của giai đoạn phát triển đầu tiên khi brom hóa propan

Mặc dù giá trị ΔH° giữa việc tách hiđro bậc một và hiđro bậc hai đều khác nhau 3 kcal/mol (13 kJ/mol) nhưng giản đồ năng lượng của sự brom hóa cho thấy có sự khác nhau nhiều hơn về năng lượng hoạt hóa của việc tách hiđro bậc một và hiđro bậc hai so với clo hóa (hình 2.10).

Có hai điều kiện khác nhau quan trọng khi so sánh giản đồ năng lượng. Phản ứng của giai đoạn dây chuyền đầu tiên của sự clo hóa và brom hóa, đó là :

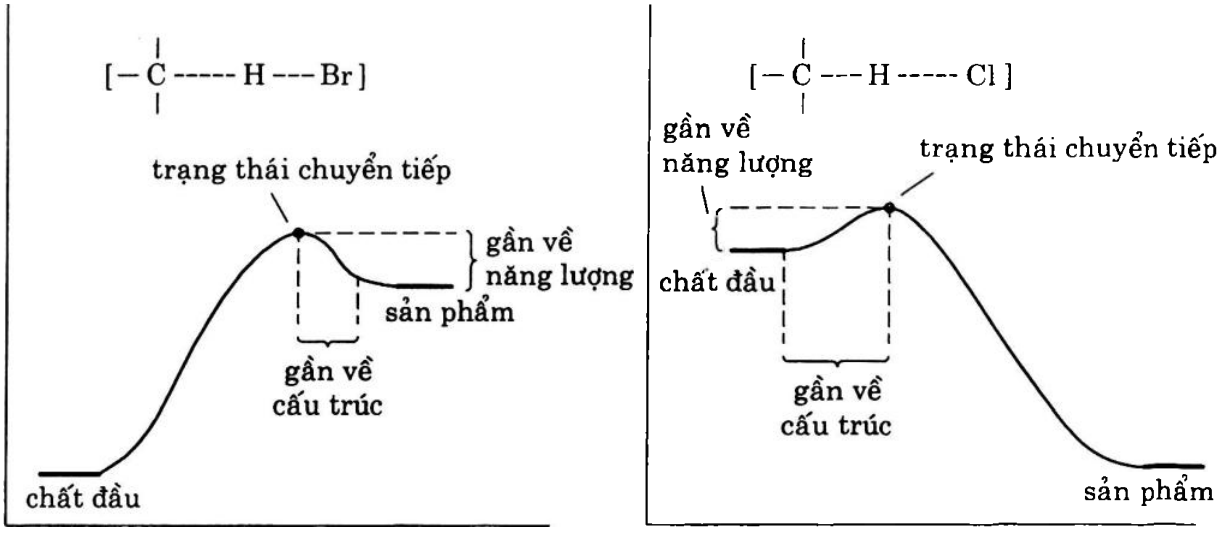
(a) Giai đoạn dây chuyền đầu tiên của phản ứng brom hóa là thu nhiệt, còn clo hóa là phát nhiệt.

(b) Các trạng thái chuyển tiếp khi hình thành gốc bậc một và gốc bậc hai của brom hóa thu nhiệt có sự khác nhau lớn hơn về năng lượng so với clo hóa phát nhiệt mặc dầu sự khác nhau về năng lượng của các sản phẩm là như nhau (3 kcal hoặc 13 kJ).

Như vậy, trong phản ứng thu nhiệt, trạng thái chuyển tiếp gần với sản phẩm về năng lượng và cấu trúc ; còn trong phản ứng phát nhiệt, trạng thái chuyển tiếp gần với tác nhân (chất phản ứng) về năng lượng và cấu trúc.

Hình 2.12 so sánh trạng thái chuyển tiếp của phản ứng brom hóa và clo hóa. Trạng thái chuyển tiếp giống sản phẩm của phản ứng brom hóa có liên kết C – H gần đứt ra và phần lớn có đặc trưng gốc trên nguyên tử cacbon. Năng lượng của trạng thái chuyển tiếp phản ánh phần nào sự khác nhau về năng lượng của sản phẩm gốc.

Trạng thái chuyển tiếp giống tác nhân của các phản ứng clo hóa có liên kết C – H mới bắt đầu đứt với một ít đặc trưng gốc trên nguyên tử cacbon. Trạng thái chuyển tiếp chỉ phản ánh một phần nhỏ sự khác nhau về năng lượng của sản phẩm gốc. Do đó phản ứng clo hóa ít chọn lọc hơn.



Hình 2.12 Trong phản ứng thu nhiệt brom hóa, trạng thái chuyển tiếp giống với gốc tự do. Trong phản ứng phát nhiệt clo hóa, gốc tự do mới bắt đầu hình thành ở trạng thái chuyển tiếp

Các phản ứng nói trên là những thí dụ về một nguyên lý tổng quát hơn gọi là tiên đề Hammon (Hammond).

Tiên đề Hammon : *Những tiểu phân có liên quan, nếu tương tự về năng lượng thì cũng tương tự về cấu trúc. Cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp giống cấu trúc của tiểu phân bền gần nhất.*

Quy tắc chung này cho ta biết trạng thái chuyển tiếp của phản ứng thu nhiệt và phản ứng phát nhiệt. Trạng thái chuyển tiếp là điểm cao nhất về năng lượng trên đường phản ứng. Cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp giống với chất đầu hoặc sản phẩm tùy thuộc vào chất nào (chất đầu hay sản phẩm) có năng lượng cao hơn. Trong phản ứng thu nhiệt sản phẩm có năng lượng cao hơn nên trạng thái chuyển tiếp giống sản phẩm. Trong phản ứng phát nhiệt, chất phản ứng có năng lượng cao hơn nên trạng thái chuyển tiếp giống chất phản ứng.

2.3.2 Sunfoclo hóa ankan

Cho ankan tương tác với clo và anhiđrit sunfurơ khi chiếu sáng xảy ra sự thế hiđro bằng nhóm sunfoclorua :

$$RH + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} RSO_2Cl + HCl$$

Phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế gốc dây chuyền :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet} \qquad \text{Khơi mào}$$

$$\left.\begin{aligned} RH + Cl^{\bullet} &\longrightarrow R^{\bullet} + HCl \\ R^{\bullet} + SO_2 &\longrightarrow RSO_2^{\bullet} \\ RSO_2^{\bullet} + Cl_2 &\longrightarrow RSO_2Cl + Cl^{\bullet} \end{aligned}\right\} \text{Phát triển mạch}$$

Ta dễ dàng nhận thấy rằng ở phản ứng trên ngoài RSO_2Cl còn có dẫn xuất clo do quá trình clo hóa dây chuyền. Giai đoạn mấu chốt của hai quá trình clo hóa và sunfoclo hóa cạnh tranh nhau là sự tương tác của gốc ankyl với clo hoặc SO_2.

$$R^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow RSO_2^{\bullet}$$

Để ngăn chặn phản ứng clo hóa, việc sunfoclo hóa phải được tiến hành khi dư nhiều SO_2. Tính chọn lọc của quá trình này không lớn, nghĩa là nó cho hỗn hợp sản phẩm :

$$H_3C-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu, 50^{\circ}C]{SO_2+Cl_2} \underset{(48\%)}{H_3C-CH_2-CH_2-SO_2Cl} + \underset{(52\%)}{H_3C-\underset{\displaystyle SO_2Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3}$$

Ankyl sunfoclorua là cloanhiđrit của axit ankansunfonic $R - SO_3H$. Muối natri của nó được tạo thành khi tương tác với dung dịch natri hiđroxit.

$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow RSO_3Na + NaCl + H_2O$$

Với kích thước phù hợp của nhóm ankyl nó thể hiện tính hoạt động bề mặt điển hình nên được dùng rộng rãi làm chất giặt rửa. Nhóm ankyl của muối này có tính ưa dầu còn nhóm sunfonat ion có tính ưa nước. Khi nhóm ankyl có từ 8 ÷ 16 nguyên tử cacbon, tính ưa dầu và ưa nước cân bằng nhau, như vậy chúng sẽ nhũ hóa dầu và mỡ trong nước. Trong công nghiệp người ta điều chế chất giặt rửa tổng hợp với lượng lớn bằng cách sunfoclo hóa phân đoạn dầu thắp của dầu mỏ mà không cần tách riêng từng cấu tử. Nhược điểm chính của phương pháp này là làm nhiễm bẩn môi trường xung quanh bằng chất giặt rửa dùng cho sinh hoạt và tuyển nổi. Vi khuẩn chỉ phân hủy muối ankansunfoaxit với mạch cacbon không phân nhánh, còn ankansunfoaxit phân nhánh vi khuẩn không phân huỷ. Vấn đề quan trọng nhất là dùng công nghệ hiện đại dựa trên việc sử dụng hỗn hợp *n*-ankan.

2.3.3 Nitro hóa pha hơi

Nitơ đioxit $NO_2^{\bullet}$ là gốc tự do vô cơ tương đối bền, chỉ bị đime hóa thành nitơ tetraoxit N_2O_4 ở nhiệt độ dưới 150°C. Nitơ đioxit có thể thế hiđro trong ankan theo cơ chế gốc giống như halogen. Gốc $NO_2^{\bullet}$ bền hơn halogen nguyên tử cho nên khả năng phản ứng kém hơn. Nhóm chức NO_2 trong hóa hữu cơ được gọi là *nhóm nitro*, còn quá trình thế hiđro bằng nhóm nitro được gọi là *phản ứng nitro hóa*. Nitro hóa ankan đưới tác dụng của axit nitric loãng 10 ÷ 20% khi đun nóng đến 150°C trong ống phản ứng đã được Konovalop thực hiện lần đầu tiên năm 1888. Khi nitro hóa *n*-hexan đã nhận được 63% 2-nitrohexan. Nếu tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao (420 ÷ 450°C) thì sẽ nhận được hỗn hợp nitroankan,

chứa các hợp chất có số nguyên tử cacbon ít hơn chất đầu. Thí dụ, khi nitro hóa propan, người ta thu được 21% nitroankan với thành phần như sau :

$$CH_3-CH_2-CH_3 + HONO_2 \xrightarrow{420^oC}$$

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 + CH_3CH(NO_2)CH_3 + CH_3CH_2NO_2 + CH_3NO_2$$

(32%) (33%) (26%) (9%)

Như vậy, việc nitro hóa pha hơi, không chỉ làm đứt liên kết C – H, mà còn làm đứt liên kết C – C, nghĩa là phản ứng nitro hóa kèm theo phản ứng crackinh hiđrocacbon. Nitro hóa metan bằng axit nitric gồm các giai đoạn sau :

$$CH_4 + NO_2^{\bullet} \longrightarrow HNO_2 + CH_3^{\bullet}$$

$$HNO_2 + HNO_3 \longrightarrow H_2O + 2NO_2^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + NO_2^{\bullet} \longrightarrow CH_3NO_2$$

Bởi vì trong các điều kiện này nồng độ gốc bền $NO_2^{\bullet}$ khá cao, nó phản ứng nhanh với gốc metyl có nồng độ thấp và phát triển mạch dây chuyền. Nitơ đioxit đóng vai trò "tóm bắt" nhóm metyl. Cơ chế phản ứng nitro hóa pha hơi khác với cơ chế halogen hóa ở chỗ nồng độ tiểu phân gốc $NO_2^{\bullet}$ cao. Hiện nay người ta còn dùng nitơ đioxit ở 450°C làm tác nhân nitro hóa.

2.3.4 Crackinh ankan

Crackinh là quá trình phân cắt phân tử hiđrocacbon mạch dài để tạo thành các phân tử hiđrocacbon mạch ngắn hơn. Trong công nghiệp dầu mỏ, quá trình này được ứng dụng để biến đổi các phân đoạn nặng thành sản phẩm nhẹ, có nhiệt độ sôi gần bằng nhiệt độ sôi của hiđrocacbon trong xăng. Có hai phương pháp crackinh : crackinh nhiệt và crackinh xúc tác. Crackinh xúc tác tỏ ra ưu việt hơn vì phản ứng có tính chọn lọc cao, tạo ra nhiều cấu tử có chỉ số octan cao cho xăng.

Crackinh xúc tác với sự có mặt của hiđro (hiđrocrackinh) thì sẽ nhận được sản phẩm là các hiđrocacbon no có mạch ngắn hơn :

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_3 \xrightarrow[\text{chất xúc tác}]{H_2, t^o} CH_3(CH_2)_3CH_3 + CH_3(CH_2)_5CH_3$$

Ankan mạch dài — Các ankan mạch ngắn hơn

Còn trong trường hợp crackinh mà không có mặt của hiđro, sản phẩm phản ứng là hỗn hợp của ankan và anken có mạch ngắn hơn

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_3 \xrightarrow[\text{chất xúc tác}]{t^o} CH_3CH=CHCH_2CH_3 + CH_3(CH_2)_5CH_3$$

Ankan mạch dài — Hỗn hợp ankan và anken có mạch ngắn hơn

2.4 Phương pháp điều chế

2.4.1 Từ nguồn thiên nhiên

Đa số các hợp chất của dãy đồng đẳng ankan xuất hiện với lượng lớn trong thiên nhiên (dầu mỏ, khí thiên nhiên, sáp khoáng vật). Metan chiếm từ 70 – 95% khí thiên nhiên.

2.4.2 Từ hiđrocacbon không no

Hiđro hóa anken hoặc ankin với sự có mặt của chất xúc tác sẽ được ankan tương ứng.

$$CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni, Pt, Pd} CH_3-CH_3 \; ; \; \Delta H^o = -136 \text{ kJ/mol } (-32{,}6 \text{ kcal/mol})$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2C\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3$$

4-Metylhex-1-in — 3-Metylhexan (77%)

2.4.3 Từ dẫn xuất halogen

a) Tổng hợp giữ nguyên mạch cacbon

a_1) Khử hóa trực tiếp các ankyl halogenua

Các ankyl halogenua có thể bị khử hóa trực tiếp thành ankan. Chất khử hóa thường dùng là hỗn hống magie trong nước, hiđro với sự có mặt của xúc tác paladi, lithi nhôm hiđrua v.v... Một trong các chất khử mạnh nhất dùng cho phản ứng này là axit iodhiđric, chất này thường dùng để khử các ankyl iođua ở nhiệt độ cao trong ống hàn kín :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2I + HI \xrightarrow{t^o} CH_3CH_2CH_2CH_3 + I_2$$

a_2) Khử hóa gián tiếp các ankyl halogenua đi qua hợp chất cơ kim

Có thể khử hóa gián tiếp các ankyl halogenua bằng cách cho nó tác dụng với kim loại (magie) rồi thủy phân hoặc tác dụng với kẽm trong môi trường axit

$$RX \xrightarrow[\text{ete}]{Mg} RMgX \xrightarrow{HOH} RH + Mg(OH)X$$

Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-I \xrightarrow[\text{ete}]{Mg} CH_3-CH_2-MgI \xrightarrow{HOH} CH_3-CH_3 + Mg(OH)I$$

hoặc

$$RX \xrightarrow[H^+]{Zn} RH$$

Thí dụ :

$$CH_3(CH_2)_{14}CH_2I \xrightarrow[HCOOCH_3,\ HCl]{Zn} CH_3(CH_2)_{14}CH_3$$

1-Iodhexađecan — Hexađecan

Có thể cho rằng hợp chất trung gian cơ kẽm đã được hình thành, sau đó nó phản ứng với proton của axit :

$$RX + Zn \longrightarrow RZnX$$

$$RZnX + HX \longrightarrow RH + ZnX_2$$

b) Tổng hợp tăng mạch cacbon

b_1) Phản ứng Vuyêc (Wurtz)

Phản ứng Vuyêc thuộc vào số các tổng hợp lâu đời nhất của hóa học hữu cơ (1854) :

$$2RX + 2\,Na \longrightarrow R - R + 2NaX$$

Các ankyl halogenua có phân tử khối cao thường cho hiệu suất tốt

$$2C_{20}H_{41}Br \xrightarrow{Na} C_{40}H_{82}$$

Đihiđrophityl bromua — Pehiđrolycopen

Nếu cho một hỗn hợp hai ankyl halogenua R – X và R' – X phản ứng với natri thì hình thành một hỗn hợp các sản phẩm R – R, R – R' và R' – R' thường khó tách khỏi nhau. Do đó, thực tế phương pháp này chỉ thích hợp để điều chế ankan khi đi từ hai gốc ankyl giống nhau.

Về cơ chế của phản ứng Vuyêc có nhiều ý kiến cho rằng phản ứng mở đầu bằng việc hình thành hợp chất trung gian cơ natri, hợp chất cơ kim này lại phản ứng với một phân tử ankyl halogenua để cho ankan

$$RX \xrightarrow[-NaX]{2Na} RNa \xrightarrow[-NaX]{RX} R - R$$

b_2) Phản ứng Cori-Haoxơ (Corey*)-House)

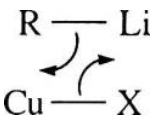
Muốn thu được R – R' ta cho lithi điankyl cuprat phản ứng với ankyl halogenua :

$$R_2CuLi + R'X \longrightarrow RR' + RCu + LiX$$

Lithi điankyl cuprat là tác nhân cơ đồng được dùng rộng rãi, nó được hình thành từ ankyl lithi với đồng (I) halogenua trong ete etylic hoặc tetrahiđrofuran (THF) :

$$2RLi + CuX \xrightarrow[THF]{\text{ete hoặc}} R_2CuLi + LiX$$

Đầu tiên, một phân tử ankyl lithi thế halogen của đồng halogenua để cho ankyl đồng :



$$\longrightarrow R - Cu + LiX$$

Ankyl đồng

Phân tử ankyl lithi thứ hai cộng vào ankyl đồng cho anion điankyl cuprat, hình thành muối lithi của nó và cuối cùng được lithi điankyl cuprat :

---

*) *Cori E.J. (Elias James Corey ; sinh 1928), nhà hóa học hữu cơ Hoa Kỳ, nổi tiếng với công trình "Phân tích tổng hợp lùi" (Retrosynthetic Analysis), một kỹ thuật đơn giản hóa việc tổng hợp các phân tử lớn phức tạp. Giải thưởng Noben Hóa học (1990).*

Thực tế phản ứng xảy ra ở các điều kiện tương đối khắc nghiệt. Thí dụ, để điều chế metan ta phải nung chảy natri axetat với natri hiđroxit và canxi oxit :

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow[t^o]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$

Phương pháp này chỉ cho hiệu suất cao khi R là CH_3, C_2H_5, C_6H_5 ; còn các hợp chất khác thường cho hỗn hợp của ankan và anken.

2.5 Giới thiệu một số ankan tiêu biểu

Các ankan là nguồn nguyên liệu đặc biệt quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Thông thường người ta lấy ankan từ các phân đoạn của dầu mỏ hoặc khí thiên nhiên.

Dưới đây ta sẽ điểm qua một số ankan quan trọng.

• Metan

Metan là thành phần chính của khí thiên nhiên (khí thiên nhiên chứa chủ yếu metan tới hơn 90%), khí đồng hành của mỏ dầu.

Metan còn là một thành phần quan trọng của khí lò than cốc (20 – 30%). Ngoài ra metan cùng với cacbon đioxit có trong *khí bùn ao* ; nó được tạo thành ở đáy hồ ao, ở đầm lầy do sự lên men yếm khí xenlulozơ. Đáng chú ý là metan cũng có trong các vỉa than đá và khi khai thác than, metan tạo với không khí hỗn hợp nổ nguy hiểm được gọi là khí mỏ.

Trong công nghiệp, metan nhận được từ khí thiên nhiên, từ khí crackinh dầu mỏ hoặc tổng hợp từ CO hay CO_2 với hiđro, có mặt của niken ở 200 – 300°C (Sabatier*) và Senderens, 1897).

Lần đầu tiên metan được điều chế bằng cách cho cacbon đisunfua cùng với hiđro sunfua đi qua ống đồng nung nóng :

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \longrightarrow CH_4 + 4Cu_2S$$

Metan còn được điều chế bằng cách thủy phân nhôm cacbua. Đây là một trong những phương pháp thuận lợi nhất điều chế metan trong phòng thí nghiệm :

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

hoặc bằng cách nung khan natri axetat với vôi tôi xút (hỗn hợp NaOH rắn và CaO) :

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$

Metan là chất khí, không màu, không mùi, có $t_s = -161,6^oC$ ($-258,9^oF$), $t_{dd} = -182,6^oC$ ($-296,7^oF$), metan rất ít tan trong nước (ở nhiệt độ phòng, 1 lít nước hòa tan được 0,035 lít khí metan). Mùi đặc trưng của khí thiên nhiên dùng đun, sưởi ở gia đình chúng ta không phải do metan hoặc các hiđrocacbon nào khác có chứa trong đó gây ra. Về bản chất, khí thiên nhiên là không có mùi, nhưng người ta thường thêm những lượng rất nhỏ hợp chất

*) *Sabachiê P. (Paul Sabatier ; 1854 – 1941), nhà hóa học Pháp, người đi tiên phong trong nghiên cứu phản ứng hiđro hóa dầu thực vật. Giải thưởng Noben hóa học (1912).*

chứa lưu huỳnh có mùi khó chịu như etanthiol (etyl mecaptan) CH_3CH_2SH nhằm mục đích phát hiện các lỗ rò rỉ của thiết bị chứa khí.

Công nghiệp hóa học cần metan làm nguyên liệu cơ bản cho tổng hợp hữu cơ. Nhiệt phân metan trong những điều kiện khác nhau có thể sinh ra axetilen hoặc muội than cùng với hiđro.

$$2CH_4 \xrightarrow{1400-1500^oC} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

$$CH_4 \xrightarrow{1000^oC,\ xt} C + 2H_2$$

Oxi hóa metan bằng oxi không khí sinh ra nhiều sản phẩm khác nhau, thí dụ :

$$CH_4 \xrightarrow{O_2} \begin{cases} \xrightarrow{Cu,\ 200\ atm,\ t^o} H_2C{=}O + H_2O \\ \xrightarrow{Ni,\ t^o} CO + 2H_2 \\ \xrightarrow{đốt\ thiếu\ kk} C + 2H_2O \end{cases}$$

Từ metan, ta có thể điều chế ra nitrometan, metyl clorua, metanol, cacbon tetraclorua. Phản ứng với nitơ, metan cho amoniac và axit xianhiđric, cả hai đều là những nguyên liệu quý.

• Etan

Cũng như metan, etan có thể được phân lập từ khí thiên nhiên, khí đồng hành hoặc từ khí crackinh dầu mỏ. Trong phòng thí nghiệm, etan được điều chế bằng phản ứng Vuyêc từ metyl iođua, hoặc điện phân natri axetat theo Konbe (xem phương pháp điều chế ankan ở trên) hoặc bằng cách cho kẽm đietyl phản ứng với nước (Frankland, 1850) :

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3{-}CH_3 + Zn(OH)_2$$

Etan là chất khí không màu, không mùi. Giống như metan, nó được dùng làm nhiên liệu, ngoài ra etan còn được dùng để tổng hợp những hợp chất hữu cơ khác như cloetan, etilen, v.v...

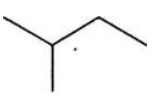
• Propan và butan

Propan, *n*-butan và isobutan cũng có trong khí thiên nhiên và có nhiều trong khí crackinh dầu mỏ. Chúng đều là những nguyên liệu quan trọng của công nghiệp hóa dầu, và thường được nén trong bình thép dùng làm nhiên liệu.

• Các pentan

Có ba đồng phân của pentan, C_5H_{12} :

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ *n*-Pentan

$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$  2-Metylbutan (isopentan)

$H_3C-C(CH_3)_2-CH_3$ 2,2-Đimetylpropan (neopentan)

Các ankyl halogenua bậc một, đặc biệt là các iođua là chất phản ứng tốt nhất, vì ankyl halogenua bậc hai và bậc ba thích hợp cho phản ứng tách :

$$(CH_3)_2CuLi + CH_3(CH_2)_8CH_2I \xrightarrow[0^oC]{ete} CH_3(CH_2)_8CH_2CH_3$$

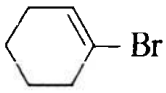
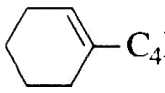
Undecan (90%)

Lithi điaryl cuprat được điều chế giống như lithi điankyl cuprat và cũng phản ứng với ankyl halogenua bậc một :

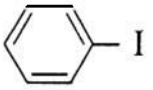
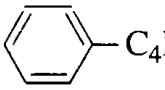
$$(C_6H_5)_2CuLi + CH_3(CH_2)_6CH_2I \longrightarrow C_6H_5CH_2(CH_2)_6CH_3$$

1-Phenyloctan (99%)

Các vinyl và aryl halogenua không hoạt động đối với sự tấn công nucleophin, nhưng với lithi điankyl cuprat thì phản ứng dễ dàng :

$$(C_4H_9)_2CuLi + \text{  } \xrightarrow{ete} \text{  }$$

(80%)

$$(C_4H_9)_2CuLi + \text{  } \xrightarrow{ete} \text{  }$$

(75%)

2.4.4 Từ muối kiềm của axit cacboxylic

a) Phương pháp điện phân theo Konbe (Kolbe, 1849)

$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} \underbrace{R-R + 2CO_2}_{\text{ở cực dương}} + \underbrace{2NaOH + H_2}_{\text{ở cực âm}}$$

$$2CH_3COONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} CH_3-CH_3 + CO_2 + 2NaOH + H_2$$

Trong quá trình điện phân, anion axetat chuyển về anot cho đi điện tích của nó, và ở bước trung gian rất có thể đã hình thành gốc axetat với một electron không ghép đôi trên oxi. Gốc này tách CO_2 ra, chuyển thành gốc metyl và sự kết hợp của hai gốc metyl cho etan.

$$2CH_3COO^- \xrightarrow{-2e} [2CH_3COO^{\bullet}] \longrightarrow 2CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3-CH_3$$

Như vậy, từ natri propionat sẽ nhận được *n*-butan, từ natri *n*-butyrat sẽ được *n*-hexan và từ canxi laurat được *n*-đocosan ($C_{22}H_{46}$)...

Phương pháp Konbe là thí dụ đầu tiên về tổng hợp điện hóa hữu cơ và hiện nay kỹ thuật này có vai trò quan trọng trong công nghiệp hóa học.

b) Phương pháp nhiệt phân (thoái biến) axit cacboxylic

Thoái biến là làm biến đổi cấu trúc của một chất đồng thời có sự cắt ngắn mạch cacbon. Loại phản ứng đecacboxyl hóa axit cacboxylic để điều chế ankan là một loại thoái biến :

$$RCOOH \xrightarrow{t^o} RH + CO_2$$

• ***n*-Hexan** bị đehiđro hóa đóng vòng cho benzen.

• ***n*-Heptan** bị đehiđro hóa đóng vòng cho toluen. Vì *n*-heptan có tính nổ sớm cao, người ta quy định chỉ số octan của nó bằng không (xem chương 5).

• **Các đồng phân heptan và octan mạch phân nhánh**

Các đồng phân này, đặc biệt là 2,2,3-trimetylpentan và 2,2,4-trimetylpentan, là những nhiên liệu quý, có chỉ số octan cao (xem chương 5).

• **Xetan** (*n*-hexađecan). Do có khuynh hướng tự nổ, cháy cao, xetan là nhiên liệu quý cho các động cơ điezen.

• **Các đồng đẳng cao hơn**

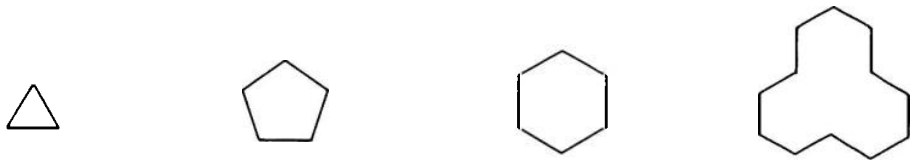
Các *n*-ankan có 16, 17 và 18C bị oxi hóa bởi không khí với sự có mặt của các chất xúc tác sẽ chuyển thành các axit panmitic, magarinic và stearic. Các axit này được dùng làm nguyên liệu cho sản xuất xà phòng, khi este hóa với glixerin chúng có thể chuyển thành các chất béo. Các ankan mạch dài hơn (25 – 30C) cũng có thể bị oxi hóa cắt mạch thành các axit béo dùng làm nguyên liệu sản xuất xà phòng và một số chất giặt rửa khác.

B. XICLOANKAN

2.6 Danh pháp và đồng phân

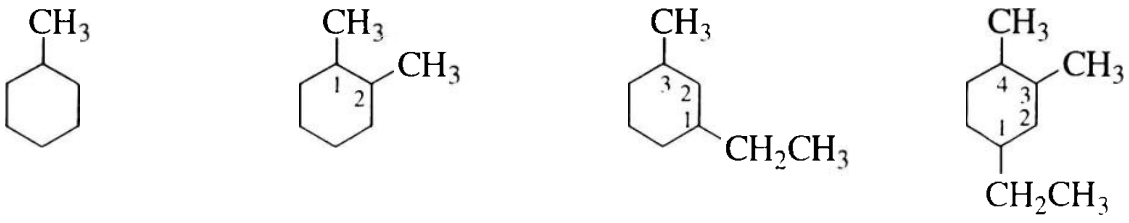
2.6.1 Danh pháp

Tên gọi của xicloankan đơn vòng xuất phát từ tên của ankan tương ứng có thêm tiếp đầu ngữ "xiclo"



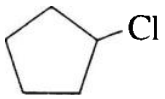
Xiclopropan Xiclopentan Xiclohexan Xiclododecan

Khi ở vòng có nhánh ankyl, ta gọi tên nhánh trước rồi tên của vòng. Trong trường hợp có từ hai mạch nhánh trở lên, cần đánh số cacbon của vòng sao cho các chỉ số chỉ vị trí là thấp nhất. Thí dụ :

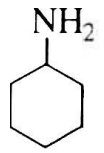


Metylxiclohexan 1,2-Đimetylxiclohexan 1-Etyl-3-metyl--xiclohexan 1-Etyl-3,4-đimetyl--xiclohexan

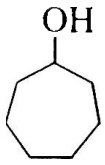
Nếu tách một hiđro ra khỏi phân tử xicloankan ta sẽ có nhóm xicloankyl ; từ xiclobutan ta có nhóm xiclobutyl, từ xiclopentan có nhóm xiclopentyl, từ xiclohexan có nhóm xiclohexyl, v.v... Thí dụ :



Xiclopentyl clorua



Xiclohexylamin

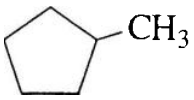


Ancol xicloheptylic
(xicloheptanol)

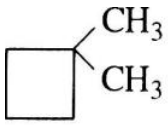
2.6.2 Đồng phân

a) Đồng phân cấu tạo : đồng phân về mạch vòng, đồng phân về mạch nhánh, đồng phân vị trí của nhánh. Thí dụ :

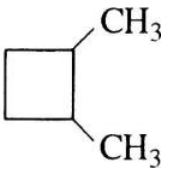
Xiclohexan



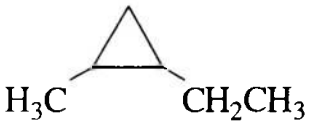
Metyl-
-xiclopentan



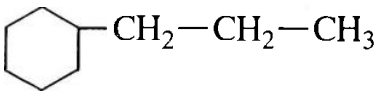
1,1-Đimetyl-
-xiclobutan



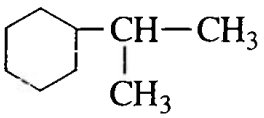
1,2-Đimetyl-
-xiclobutan



1-Etyl-2-metyl-
-xiclopropan



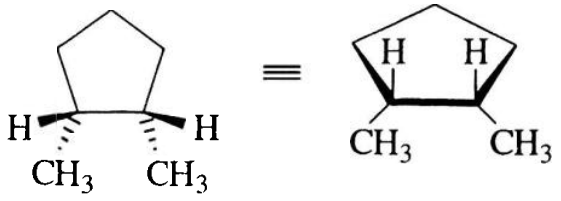
n-Propylxiclohexan



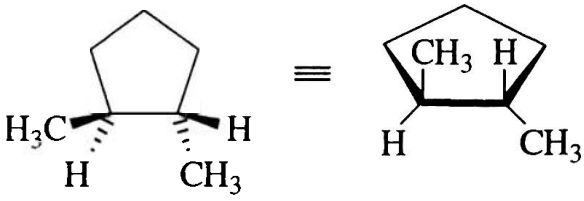
Isopropylxiclohexan

b) Đồng phân lập thể : gồm có đồng phân hình học, đồng phân quang học và *đồng phân cấu dạng.*

***b*$_1$)** Sự quay tự do ở vòng xicloankan bị hạn chế. Hai nhóm thế của xicloankan ở cùng phía của vòng ta có đồng phân *cis*, còn khi ở khác phía ta có đồng phân *trans*. Thí dụ :

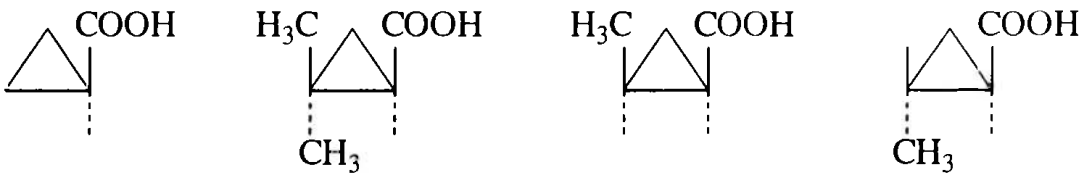


cis-1,2-Đimetylxiclopentan



trans-1,2-Đimetylxiclopentan

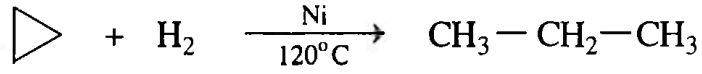
***b*$_2$)** Xicloankan một lần thế, thí dụ axit xiclopropancacboxylic (I) luôn luôn có một mặt phẳng đối xứng. Cacbon có nhóm thế chưa phải là cacbon bất đối, bởi vì xoay vòng theo hướng khác nhau chúng ta luôn có các nguyên tử giống nhau. Đưa thêm một nhóm thế vào vòng sẽ dẫn tới bất đối xứng, thí dụ như ở axit 2,2-đimetylxiclopropancacboxylic (II), tồn tại ở hai dạng đối quang. Khi vòng có số mắt lẻ và có các nhóm thế ở hai nguyên tử khác nhau (tạo thành hai nguyên tử cacbon bất đối) sẽ xuất hiện hai đôi đối quang, thí dụ : axit 2-metylxiclopropancacboxylic (III).



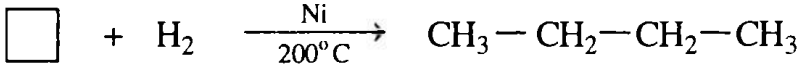
(I) (II) DL (IIIa) *cis*-DL (IIIb) *trans*-DL

2.7 Độ bền tương đối của các xicloankan

Như đã biết, các ankan là những hợp chất trơ, không tham gia phản ứng ; vì vậy người ta không khỏi ngạc nhiên khi phát hiện ra rằng xiclopropan và cả xiclobutan với mức độ kém hơn, phản ứng với các tác nhân khác nhau tạo thành sản phẩm mở vòng. Chẳng hạn, xiclopropan và xiclobutan phản ứng với khí hiđro khi có mặt của xúc tác niken tạo thành propan và butan :

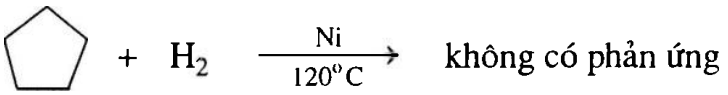


Xiclopropan Propan

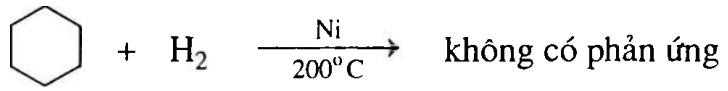


Xiclobutan Butan

Ankan và các xicloankan như xiclopentan và xiclohexan lại không phản ứng với hiđro ở những điều kiện như vậy.



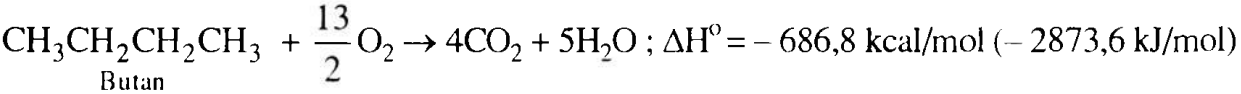
Xiclopentan



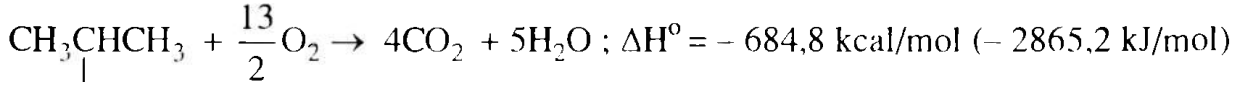
Xiclohexan

Vì sao khả năng phản ứng của xiclopropan và xiclobutan lại khác với ankan và các xicloankan khác. Khi các nhà hóa học nhận thấy các loại hợp chất tương tự nhau mà lại có khả năng phản ứng khác nhau thì một trong những cách đầu tiên là quan sát năng lượng tương đối của các hợp chất, thường là so sánh thiêu nhiệt của chúng.

Khi sự đốt cháy được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn thì nhiệt độ thoát ra được gọi là *thiêu nhiệt tiêu chuẩn* hay *entanpi tiêu chuẩn của sự đốt cháy* (ΔH^o). Ta có thể dùng entanpi tiêu chuẩn của sự đốt cháy để xác định độ bền của hai đồng phân cấu tạo của butan : *n*-butan và isobutan. Hai phản ứng đốt cháy và entanpi tiêu chuẩn của chúng là như sau :

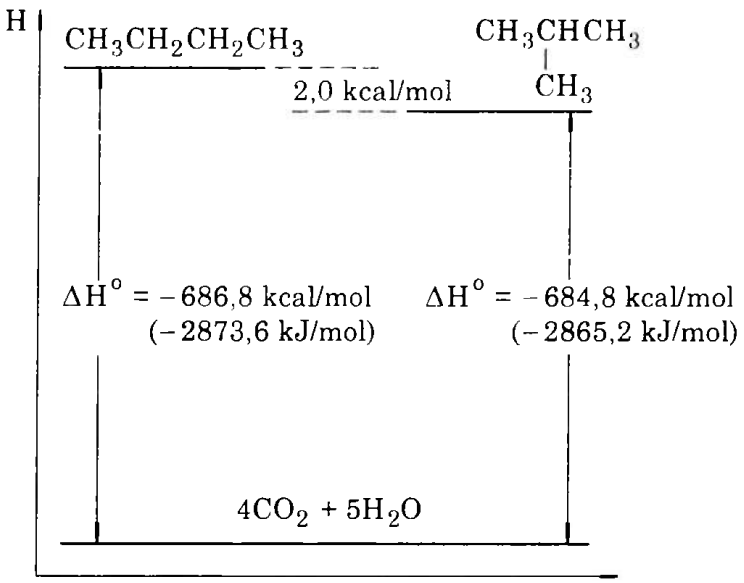


Butan



Isobutan

Để so sánh entanpi của hai ankan đồng phân C_4H_{10}, ta cần một số giá trị tiêu chuẩn. Entanpi hình thành của CO_2 và nước là tiêu chuẩn, bởi vì mỗi một mol đồng phân ankan tạo thành số mol CO_2 và H_2O như nhau. Như vậy, sự khác nhau thiêu nhiệt của chúng được dùng làm thước đo tính bền tương đối (hình 2.13).



Hình 2.13 Một mol isobutan và một mol *n*-butan cháy trong oxi dư cho số mol CO_2 và nước như nhau. Nhưng entanpi của isobutan kém hơn entanpi của sự đốt cháy *n*-butan 2,0 kcal/mol (8,4 kJ/mol). Do đó isobutan bền hơn *n*-butan 2 kcal/mol (8,4 kJ/mol).

Sự đốt cháy *n*-butan làm thoát ra nhiều nhiệt hơn isobutan, nhưng cả hai đều tạo thành cùng những sản phẩm giống nhau. Như vậy, *n*-butan giàu năng lượng hơn, còn isobutan là đồng phân bền hơn.

Tình hình có hơi khác đối với xicloankan, bởi vì sự đốt cháy mỗi một xicloankan tạo thành số lượng mol khác nhau của CO_2 và nước. Một mol xiclohexan tạo thành sáu mol CO_2 và sáu mol nước, trong khi đó một mol xiclopropan chỉ tạo ra ba phân tử CO_2. Để khắc phục vấn đề này, ta so sánh thiêu nhiệt của mỗi đơn vị CH_2. Như vậy, tổng thiêu nhiệt của xicloankan được chia cho số đơn vị CH_2 trong vòng. Những giá trị này được dẫn ra trong bảng 2.6.

Bảng 2.6 Thiêu nhiệt và sức căng của vòng xicloankan

	Số đơn vị CH_2	ΔH^o		ΔH^o đối với một đơn vị CH_2 *)		Năng lượng sức căng mỗi một đơn vị CH_2 **)		Năng lượng sức căng tổng cộng của vòng ***)	
		kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
Xiclopropan	3	− 499,8	− 2091	− 166,6	− 697,0	9,2	38,4	27,6	115
Xiclobutan	4	− 655,8	− 2744	− 164,0	− 686,0	6,6	27,4	26,4	110
Xiclopentan	5	− 793,5	− 3320	− 158,7	− 664,0	1,3	5,4	6,5	27
Xiclohexan	6	− 944,5	− 3952	− 157,4	− 658,6	0	0	0	0
Xicloheptan	7	− 1108	− 4637	− 158,3	− 662,4	0,9	3,8	6,3	27
Xiclooctan	8	− 1269	− 5309	− 158,6	− 663,6	1,2	5,0	9,6	40
Xiclononan	9	− 1429	− 5981	− 158,8	− 664,6	1,4	6,0	12,6	54
Xiclođecan	10	− 1586	− 6636	− 158,6	− 663,6	1,2	5,0	12,0	50
				− 157,4	− 658,6	0	0	0	0

*) *ΔH^o của một mol chia cho số nhóm CH_2*

**) *Sự khác nhau giữa giá trị ΔH^o của mỗi CH_2 trong xicloankan và ΔH^o của mỗi CH_2 trong các ankan không phân nhánh*

***) *Năng lượng sức căng một nhóm CH_2 nhân với số nhóm CH_2*

Từ các số liệu của bảng 2.6, ta thấy rằng xiclohexan có thiêu nhiệt đối với mỗi một nhóm CH_2 là thấp nhất (–157,4 kcal/mol hay –658,6 kJ/mol) đối với tất cả xicloankan. Giá trị này giống như ở các ankan không phân nhánh. Bởi vì thiêu nhiệt của các xicloankan khác cao hơn xiclohexan và các ankan không phân nhánh. Sự tăng năng lượng tương đối so với xiclohexan hoặc ankan không phân nhánh được gọi là năng lượng căng của vòng xicloankan. Các giá trị năng lượng căng đối với mỗi nhóm CH_2 và tổng năng lượng căng của vòng đối với các xicloankan có chứa đến 10 nguyên tử cacbon và phương pháp tính những giá trị này được ghi trong bảng 2.6.

Từ những số liệu này ta có thể kết luận rằng xiclopropan có tổng năng lượng căng của vòng lớn nhất, tiếp theo sau là xiclobutan. Những xicloankan khác đều có tổng năng lượng căng của vòng nhưng không nhiều như xiclopropan và xiclobutan.

Sức căng của vòng tăng lên ở xiclopropan và xiclobutan giải thích vì sao chúng phản ứng với H_2 tạo propan và butan tương ứng. Các xicloankan có sức căng cao tiếp nhận phản ứng mở vòng tạo thành những hợp chất không có sức căng. Khả năng này ở xiclopropan lớn hơn ở xiclobutan bởi vì xiclopropan có năng lượng căng của vòng lớn hơn. Mặt khác, xiclohexan có ít khả năng tiếp nhận phản ứng mở vòng vì không có sức căng.

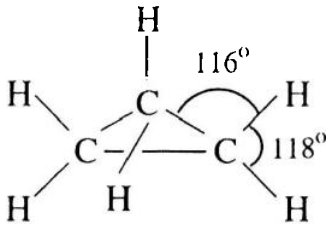
2.8 Nguyên nhân sức căng của xicloankan

Có ba yếu tố góp phần gây nên sức căng của vòng. Yếu tố thứ nhất là *sức căng của góc*, đó là năng lượng cần thiết làm méo góc liên kết của cacbon tứ diện bình thường từ 109,5° đến góc trong xicloankan riêng biệt. Yếu tố thứ hai là *sức căng của sự xoắn* của các liên kết che khuất. Cuối cùng là sức căng không gian, đó là sự đẩy nhau của các nhóm lớn. Nói chung, yếu tố thứ ba này không quan trọng đối với các vòng xicloankan nhỏ (C_3 đến C_4) nhưng sẽ trở nên quan trọng hơn đối với các vòng trung bình (C_7 đến C_{12}).

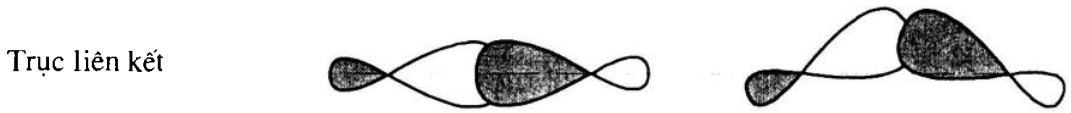
2.8.1 Xiclopropan và xiclobutan. Sức căng Bayơ

Xiclopropan là hợp chất vòng no đơn giản nhất. Nếu ta cấu tạo vòng này bằng những mô hình tứ diện (hình 2.14) thì rõ ràng là ta phải cần một năng lượng khá lớn để làm thay đổi lại góc liên kết ; do đó phân tử có một sức căng nội. Bằng mô hình phân tử chúng ta lại còn thấy là khi tạo những vòng lớn hơn thì sức căng đó giảm đi và sự chênh lệch khỏi góc liên kết sẽ nhỏ nhất ở các vòng 5 và vòng 6, đến khi sang các vòng lớn hơn thì sự chênh lệch ấy lại tăng lên. Trong khi xét vấn đề này Bayơ (Baeyer) đã cho rằng tất cả các nguyên tử cacbon của vòng đều nằm trên một mặt phẳng.

Ba nguyên tử cacbon trong xiclopropan C_3H_6 xác định mặt phẳng của vòng. Xiclopropan có các góc liên kết ngoài (ngoại) cacbon-cacbon-hiđro và hiđro-cacbon-hiđro tương ứng với 116° và 118°. Tất cả các liên kết trong xiclopropan đều che khuất nhau. Góc liên kết trong (nội) C – C – C của xiclopropan bằng 60°, do đó đặc biệt căng, bởi vì góc liên kết của cacbon tứ diện bình thường là 109,5°, và nó phải bị nén 49,5° để tạo góc liên kết C – C – C trong vòng xiclopropan.



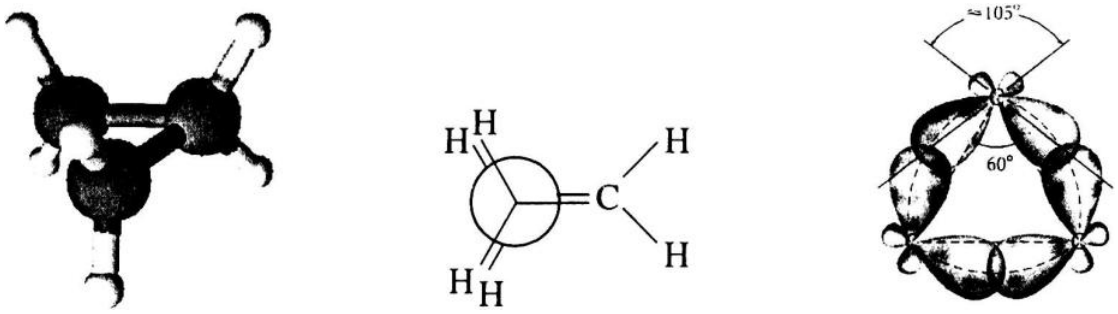
Các liên kết cacbon-cacbon trong xiclopropan yếu hơn các liên kết cacbon-cacbon trong ankan mạch không vòng, bởi vì các góc liên kết nhỏ trong xiclopropan cản trở sự xen phủ obitan có hiệu lực tốt. Một liên kết σ là bền vững nhất khi sự xen phủ của các obitan nguyên tử xảy ra dọc theo trục liên kết giữa các nhân nguyên tử.



Xen phủ tốt = liên kết bền Xen phủ kém = liên kết yếu

Các obitan nguyên tử trên các nguyên tử cacbon liền kề của xiclopropan không thể hướng thẳng trực tiếp lẫn nhau bởi vì các góc liên kết C–C–C nhỏ.

Trong thực tế, chúng xen phủ tạo thành góc của những liên kết uốn cong hình quả chuối rất yếu (xem hình 2.14).

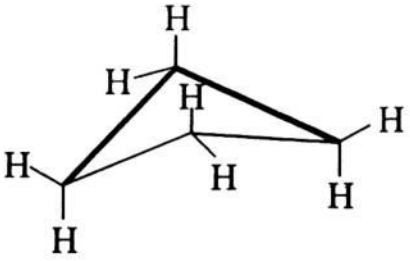


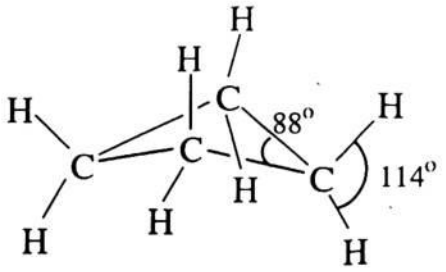
(a) (b) (c)

Hình 2.14 (a) mô hình khối cầu - thanh nối ; (b) Công thức chiếu Niumen ; (c) Liên kết hình quả chuối

Có nhiều dữ kiện thực nghiệm, trước hết từ các hằng số tương tác spin-spin cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy rằng liên kết trong xiclopropan không giống như trong các hợp chất không có sức căng góc. Ở những nguyên tử cacbon như trong phân tử propan chẳng hạn, một obitan s lai hóa với ba obitan p cho bốn obitan lai hóa sp^3 tương đương nhau, có 25% đặc trưng s và 75% đặc trưng p. Nhưng đối với nguyên tử cacbon trong xiclopropan, bốn obitan lai hóa không tương đương nhau : hai obitan hướng ra phía ngoài, các liên kết có đặc trưng s (~ 33%) lớn hơn so với sp^3 thông thường, trong khi đó hai obitan tham gia vào tạo liên kết vòng có đặc trưng s nhỏ hơn (~ 17%). Các obitan bên ngoài gần như là obitan sp^2 và các obitan bên trong gần như là obitan sp^3. Sự tính toán obitan phân tử đã chỉ ra rằng những liên kết như vậy là không hoàn toàn mang đặc tính σ.

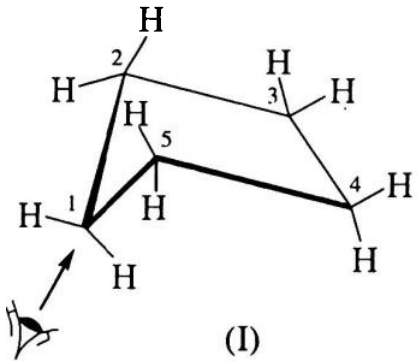
Xiclobutan không phẳng : một nguyên tử trong vòng bị lệch khỏi mặt phẳng của ba nguyên tử khác vào khoảng 20°. Do đó, góc liên kết nối C – C – C của xiclobutan 90° bị giảm thành 88°, và tám liên kết C – H không còn che khuất nhau như trong xiclopropan.



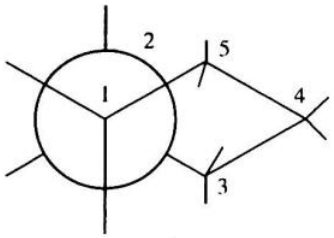


2.8.2 Cấu dạng của xiclopentan

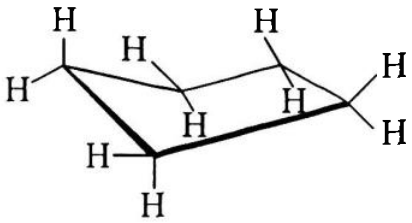
Ở dạng phẳng, xiclopentan chỉ có một sức căng rất nhỏ của vòng. Góc của hình năm cạnh đều bằng 108° rất gần với góc của tứ diện 109,5° ; nhưng đã xuất hiện một sức căng khác do có sự che khuất giữa những liên kết C – H tương tự như sức căng tồn tại trong cấu dạng che khuất của etan. Bền hơn là cấu dạng xoắn, với ba nguyên tử C_1, C_2 và C_4 nằm trong mặt phẳng còn hai nguyên tử C_3 và C_5 ở trên và dưới mặt phẳng (các cấu trúc I và II), kém bền hơn một chút là cấu dạng phong bì, khi đó một trong những nguyên tử cacbon bị lệch ra khỏi mặt phẳng của bốn nguyên tử cacbon kia (cấu trúc III). Đối với xiclopentan sự khác nhau về năng lượng giữa các cấu dạng là không lớn, do đó tất cả các nguyên tử cacbon có thể lần lượt ra khỏi mặt phẳng và vòng xiclopentan ở vào trạng thái chuyển động sóng.



(I)



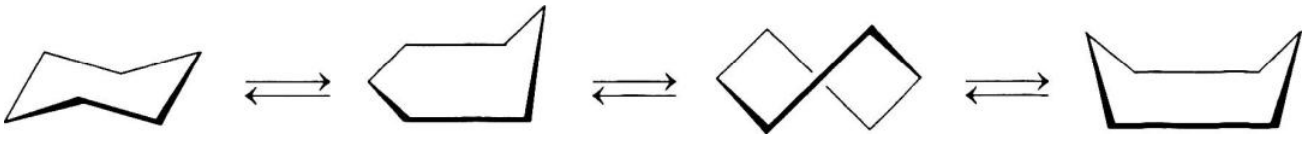
(II)



(III)

2.8.3 Cấu dạng của xiclohexan

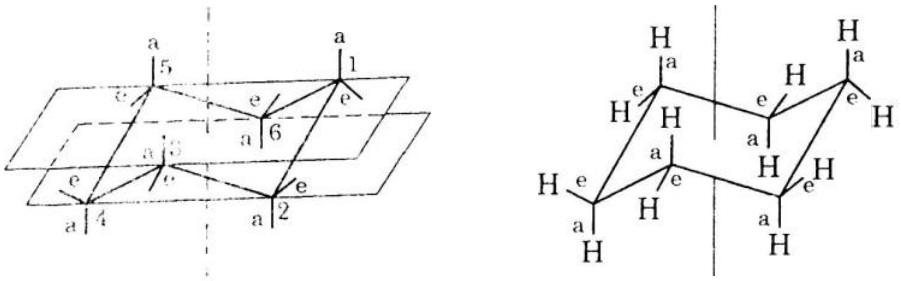
Vòng xiclohexan không phẳng và có thể tồn tại trong một cân bằng của nhiều cấu dạng có thể chuyển hóa lẫn nhau, mà dạng ghế và dạng thuyền là hai dạng điển hình. Dạng xoắn cũng rất đáng chú ý, vì ở dạng này tương tác giữa hiđro của các cặp $C_2 - C_3$, $C_5 - C_6$ cũng như $C_1 - C_4$ giảm đi. Dạng xoắn bền hơn dạng thuyền chừng 1,6 kcal/mol (6,68 kJ/mol). Trong việc chuyển hóa lẫn nhau giữa các dạng ghế, dạng xoắn cũng có vai trò trung gian quan trọng. Ở nhiệt độ phòng, trong hỗn hợp cân bằng các cấu dạng của xiclohexan, dạng ghế chiếm tới 99,9%.



ghế nửa ghế xoắn thuyền

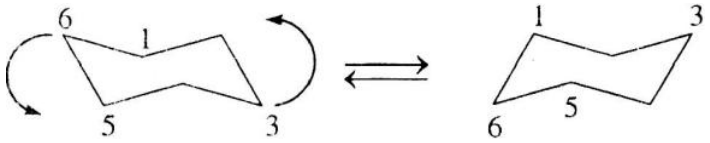
a) Liên kết axial và liên kết equatorial

Ở cấu dạng ghế, sáu nguyên tử cacbon được phân bố trên hai mặt phẳng (mặt phẳng C_1, C_3, C_5 và mặt phẳng C_2, C_4, C_6) song song và cách nhau 0,5 Å. Trục đối xứng bậc ba của phân tử thẳng góc với hai mặt phẳng đó. Quan sát 12 liên kết C – H trong cấu dạng ghế của xiclohexan, ta dễ dàng nhận thấy sáu liên kết C – H (mỗi liên kết xuất phát từ một nguyên tử cacbon) nằm song song với trục đối xứng bậc ba của vòng, ba hướng lên trên và ba hướng xuống dưới mặt phẳng chung của vòng. Ta gọi chúng là các *liên kết axial* hay *liên kết trục*, kí hiệu là a. Sáu liên kết C – H còn lại gần như nằm trong mặt phẳng chung của vòng, được gọi là *liên kết equatorial* hay *liên kết biên*, kí hiệu là e (xem hình 2.15).



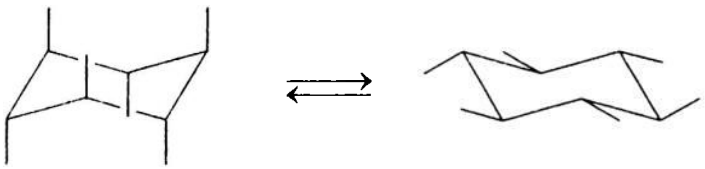
Hình 2.15 Các liên kết *axial* và *equatorial* trong phân tử xiclohexan

Cấu dạng ghế của xiclohexan tồn tại ở trạng thái cân bằng giữa hai dạng khác nhau :

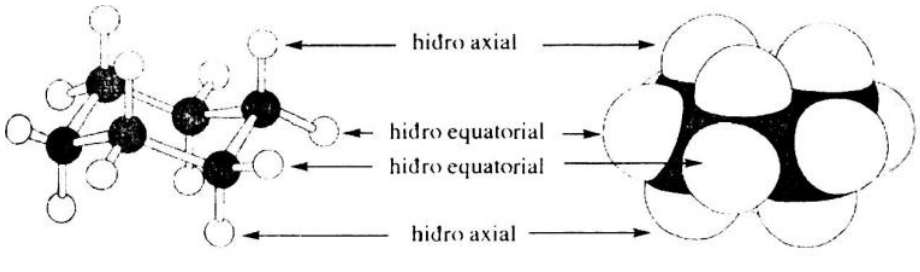


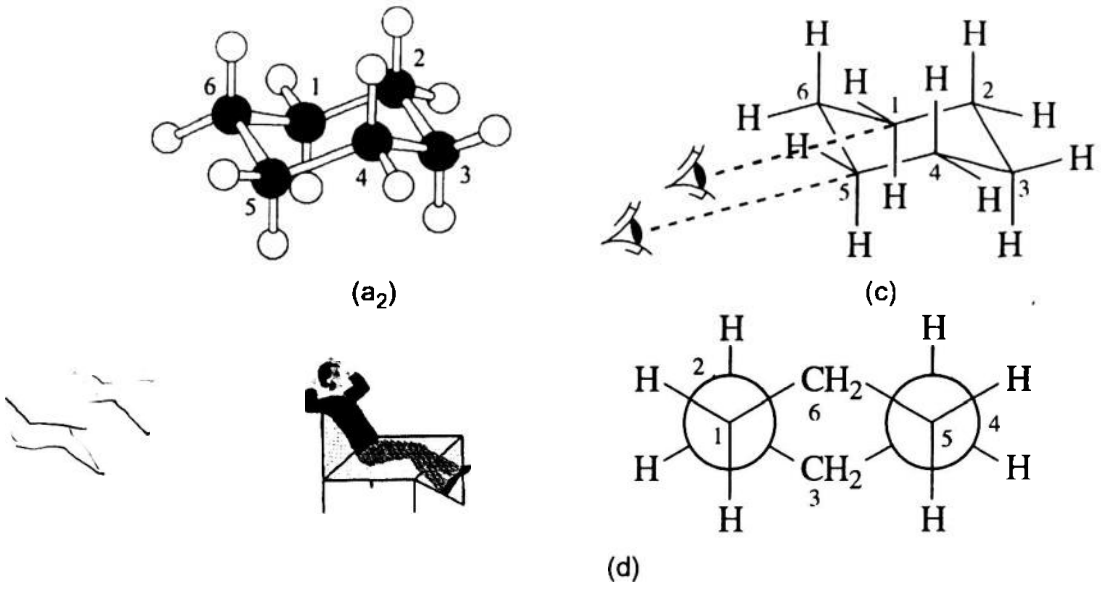
Quá trình chuyển hóa trên xảy ra rất nhanh (~10^6 lần/giây) và phải đi qua những dạng kém bền là những dạng nửa ghế, dạng xoắn và dạng thuyền (x. hình 2.19). Dạng xoắn bền hơn dạng thuyền 1,6 kcal/mol (6,68 kJ/mol) còn dạng nửa ghế kém bền nhất, kém dạng thuyền chừng 4 kcal/mol (16,72 kJ/mol).

Khi xiclohexan chuyển hóa rất nhanh từ dạng ghế này sang dạng ghế khác, những liên kết *axial* của dạng này sẽ trở thành liên kết *equatorial* của đạng kia.



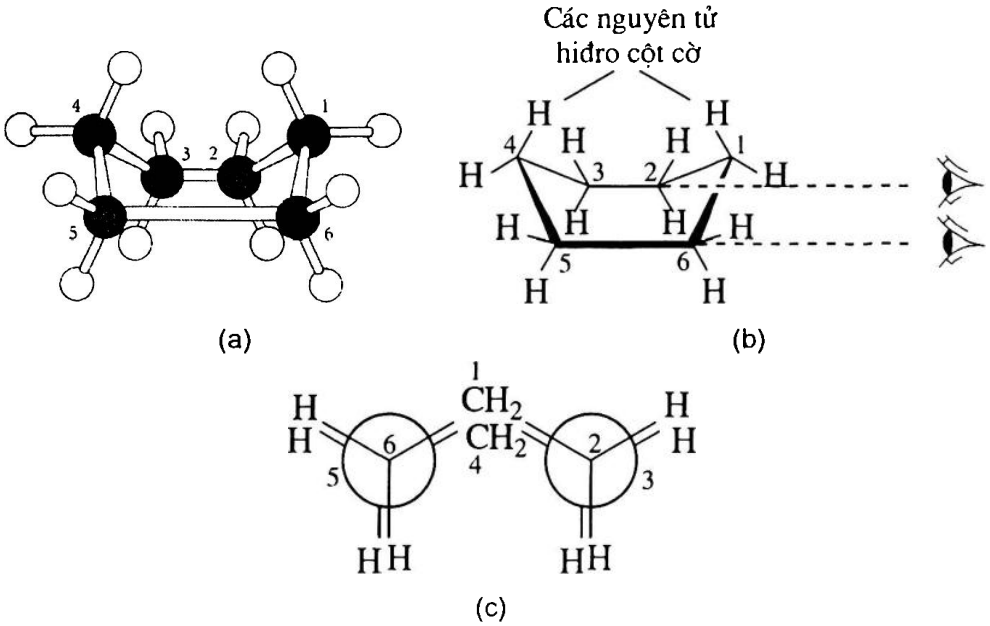
Các cấu dạng của xiclohexan cũng có thể được biểu diễn bằng mô hình khối cầu và thanh nối, mô hình khối cầu đặc, công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen (hình 2.16).





Hình 2.16 Cấu dạng ghế của xiclohexan
(a_1) và (a_2) mô hình khối cầu - thanh nối ; (b) mô hình khối cầu đặc ;
(c) công thức phối cảnh ; (d) Công thức chiếu Niumen

Còn một cấu dạng không phẳng khác của xiclohexan là cấu dạng thuyền (hình 2.17). Cấu dạng thuyền cũng không có sức căng của góc, bởi vì tất cả các góc liên kết C – C – C của nó đều xấp xỉ với góc của tứ diện, nhưng lại có sức căng của sự xoắn, bởi vì một số liên kết C – H kề nhau, ở vào cấu dạng che khuất. Ta có thể dễ dàng nhận thấy điều này ở công thức chiếu Niumen (hình 2.17c).

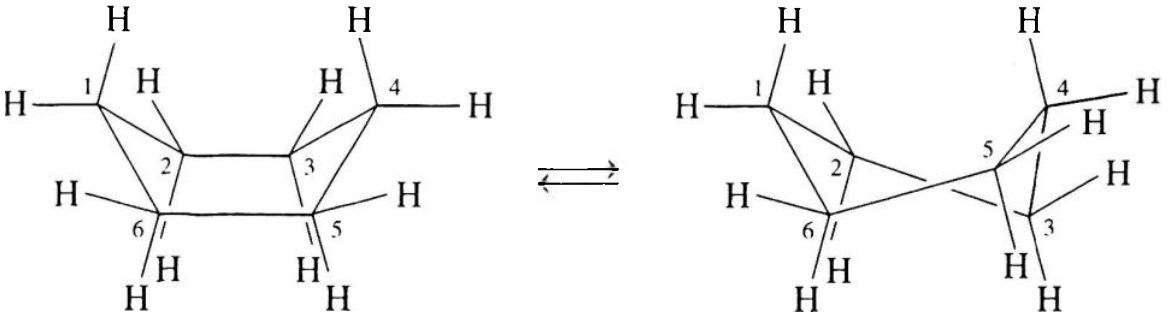


Hình 2.17 Cấu dạng thuyền của xiclohexan.
(a) mô hình khối cầu - thanh nối, (b) cấu dạng thuyền, (c) công thức chiếu Niumen

Ở cấu dạng thuyền cũng có sự đẩy nhau giữa một nguyên tử hiđro ở cacbon số 1 và một nguyên tử hiđro khác ở cacbon số 4. Sự tương tác lẫn nhau giữa những nguyên tử hiđro cột cờ này được dẫn ra ở hình 2.17. Đây là thí dụ đầu tiên về sức căng không gian trong xicloankan. Bởi vì cấu dạng thuyền có sức căng của sự xoắn và sức căng không gian ; cả hai sức căng này không có ở cấu dạng ghế, do đó cấu dạng thuyền kém bền hơn cấu dạng ghế.

Thực vậy, bằng các dữ kiện của phổ hồng ngoại, phổ Raman và nhiễu xạ electron, người ta đã chứng minh được rằng ở nhiệt độ thường 99,9% số phân tử xiclohexan tồn tại ở dạng ghế (O. Hassel).

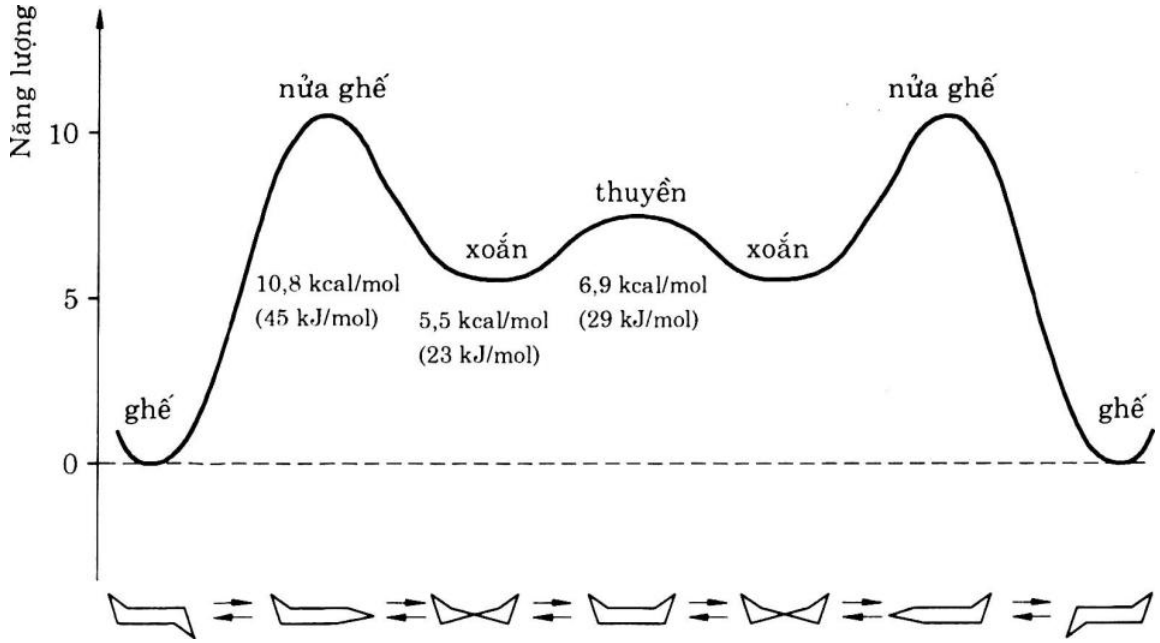
Dạng thuyền của xiclohexan có thể giảm bớt một phần sức căng nhờ có sự xoắn nhẹ (hình 2.18). Cấu dạng mới này được gọi là *cấu dạng thuyền xoắn* (twist boat conformation), và sự tương tác cột cờ được giảm bớt, bởi vì các nguyên tử hiđro di chuyển xa nhau và sự che khuất của các liên kết C – H cũng giảm đi, dẫn đến cấu dạng xoắn bền hơn cấu dạng thuyền ; nhưng về mặt năng lượng, cấu dạng xoắn vẫn lớn hơn cấu dạng ghế. Ở điều kiện nhiệt độ phòng, phần lớn các phân tử xiclohexan tồn tại ở dạng ghế là cấu dạng bền nhất. Dạng xoắn xuất hiện như một giai đoạn trung gian trong quá trình chuyển hóa từ dạng ghế này sang dạng ghế khác.



Hình 2.18 Sự chuyển hóa giữa dạng thuyền và dạng xoắn

b) Sự chuyển hóa tương hỗ các cấu dạng của xiclohexan

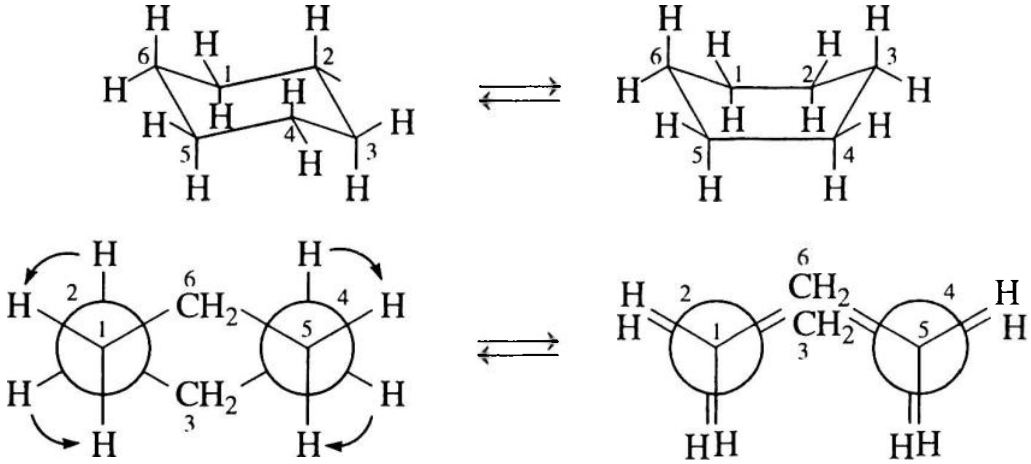
Như đã biết, ở nhiệt độ phòng, các cấu dạng khác nhau của butan dễ dàng và nhanh chóng chuyển hóa tương hỗ nhờ quay xung quanh liên kết trung tâm C – C. Trong khi đó sự quay ở vòng xiclohexan bị hạn chế hơn nhiều so với butan, nó chỉ có thể xảy ra sự chuyển hóa tương hỗ giữa các cấu dạng của xiclohexan mà thôi (hình 2.19).



Hình 2.19 Giản đồ thế năng các cấu dạng của xiclohexan

Trên đường biểu diễn từ cấu dạng ghế đến cấu dạng thuyền, điểm có năng lượng cao nhất ứng với cấu dạng nửa ghế. Ở cấu dạng nửa ghế có 5 trong 6 nguyên tử cacbon nằm cùng mặt phẳng và có 10,8 kcal/mol (45 kJ/mol) cao hơn năng lượng cấu dạng ghế. Năng lượng của cấu dạng thuyền là 6,9 kcal/mol (29 kJ/mol) và cấu dạng xoắn là 5,5 kcal/mol (23 kJ/mol) ; cả hai cấu dạng đều có năng lượng cao hơn cấu dạng ghế.

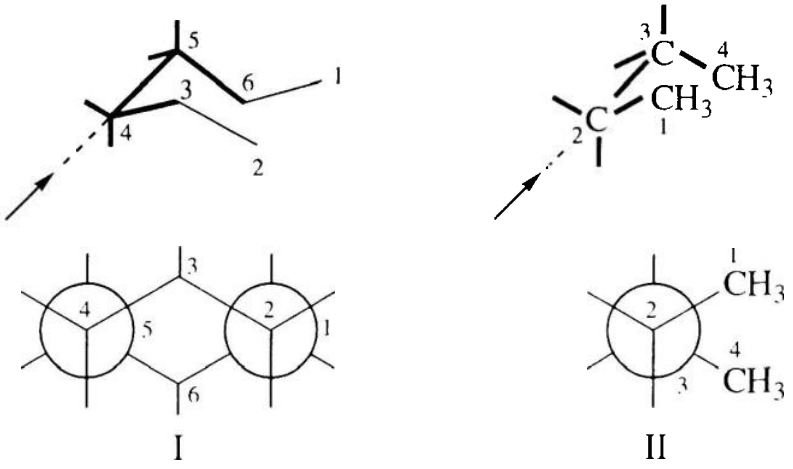
Giống như trong ankan, hàng rào năng lượng giữa các cấu dạng của xiclohexan đủ thấp để không phân lập được cấu dạng nào ở điều kiện nhiệt độ phòng. Nhiệt năng của các phân tử xiclohexan ở nhiệt độ phòng đã đủ lớn để các cấu dạng khác nhau có thể chuyển hóa tương hỗ nhiều lần trong một giây (x. hình 2.20).



Hình 2.20 Cấu dạng thuyền của xiclohexan được tạo thành nhờ sự quay của các nguyên tử cacbon C_2 và C_4 trong cấu dạng ghế

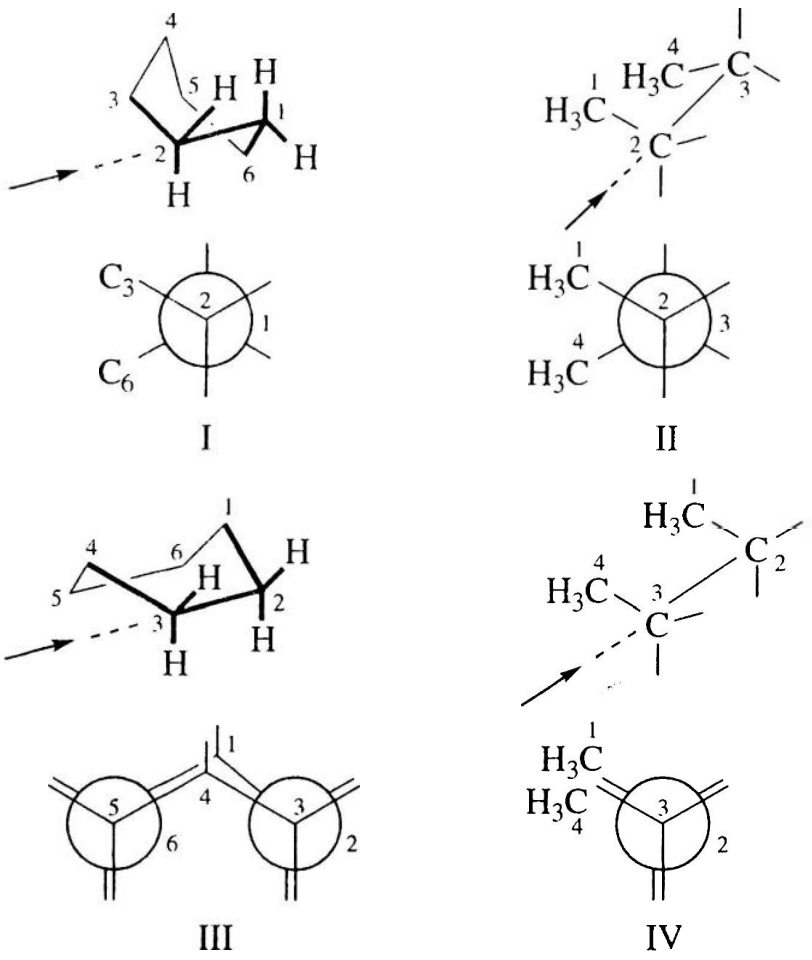
Sức căng Pitze

Mặc dù dạng thuyền cũng không có sức căng Bayơ, nhưng sức căng Pitze của dạng này lại lớn hơn của dạng ghế. Phương pháp phân tích cấu dạng cho phép hiểu được nguyên nhân tính bền khác nhau của dạng ghế và dạng thuyền bởi vì sức căng Pitze của hai dạng này không giống nhau. Năng lượng của sức căng Pitze được tính như sau : Coi xiclohexan như là một tổ hợp vòng của sáu hệ *n*-butan ở dạng ghế, các hệ này luôn luôn được phân bố theo cấu dạng lệch (hình 2.21).



Hình 2.21 So sánh công thức chiếu Niumen của xiclohexan dạng ghế (I) và butan dạng lệch (II)

Ta quy ước mức năng lượng của cấu dạng đối với hệ *n*-butan bằng không thì mức năng lượng của cấu dạng lệch là 3,344 kJ/mol và của cấu dạng khuất sẽ là 18,392 ÷ 25,498 kJ/mol. Như vậy sức căng Pitze ở dạng ghế là 3,344 × 6 = 20,064 kJ/mol. Trái lại ở dạng thuyền thì chỉ có bốn hệ *n*-butan $C_6 - C_1 - C_2 - C_3$, $C_2 - C_3 - C_4 - C_5$, $C_3 - C_4 - C_5 - C_6$ và $C_5 - C_6 - C_1 - C_2$ là được phân bố theo cấu dạng lệch (nhìn dọc theo các liên kết $C_1 - C_2$, $C_3 - C_4$, $C_4 - C_5$ và $C_6 - C_1$). Còn các hệ *n*-butan $C_1 - C_2 - C_3 - C_4$ và $C_4 - C_5 - C_6 - C_1$ lại được phân bố theo cấu dạng khuất (nhìn dọc theo các liên kết $C_2 - C_3$ và $C_5 - C_6$) (hình 2.22).



Hình 2.22 So sánh công thức chiếu Niumen của xiclohexan dạng thuyền và *n*-butan :
Cấu dạng lệch của hệ butan $C_6 - C_1 - C_2 - C_3$ trong xiclohexan (I) và cấu dạng lệch của *n*-butan (II).
Cấu dạng khuất của hệ butan $C_1 - C_2 - C_3 - C_4$ trong xiclohexan (III) và cấu dạng khuất của *n*-butan (IV).

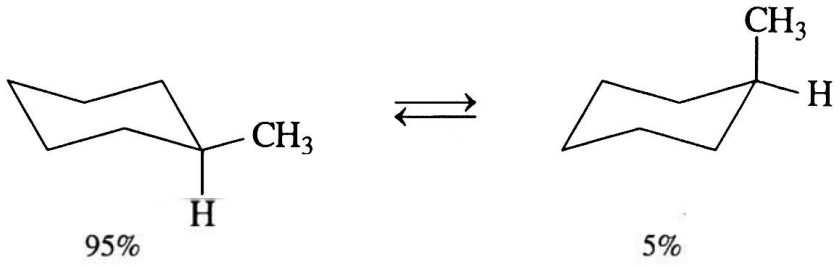
Do đó sức căng Pitze của dạng thuyền là (4 × 3,344) + 2(18,392 ÷ 25.498) = 50,16 ÷ 64,372 kJ/mol. So sánh sức căng Pitze, ta thấy dạng ghế nghèo hơn dạng thuyền vào khoảng 30,096 ÷ 44,308 kJ/mol[*)] và như vậy nó bền hơn (Turner). Thực vậy, với các dữ kiện của phổ hồng ngoại, phổ Raman và nhiễu xạ electron người ta đã chứng minh được là ở nhiệt độ phòng thì trên 99,9% số phân tử xiclohexan tồn tại ở dạng ghế (O. Hassel)[**)].

[*)] *Dùng máy tính điện tử, Hendrichxơn (Hendrickson) đã tính được chênh lệch năng lượng giữa dạng ghế và dạng thuyền là 28.84kJ/mol.*

[**)] *Haxen O. (Odd Hassel ; 1897-1981), nhà hóa lý Na uy. Công trình nghiên cứu quan trọng nhất của Haxen là nghiên cứu cấu trúc các hợp chất của xiclohexan. Giải thưởng Noben hóa học (năm 1969, cùng với nhà hóa học vương quốc Anh Bactơn)*

2.8.4 Dẫn xuất một lần thế của xiclohexan

Dẫn xuất một lần thế của xiclohexan có thể tồn tại ở hai dạng ghế khác nhau. Thí dụ hai cấu dạng của metylxiclohexan, dẫn ra ở hình 2.23. Một cấu dạng được gọi là confome equatorial, nhóm metyl đính vào liên kết equatorial, còn cấu dạng khác được gọi là confome axial, nhóm metyl đính vào liên kết *axial*. Trong điều kiện nhiệt độ phòng, hai cấu dạng này ở một hỗn hợp cân bằng với 95% confome equatorial và 5% confome axial :

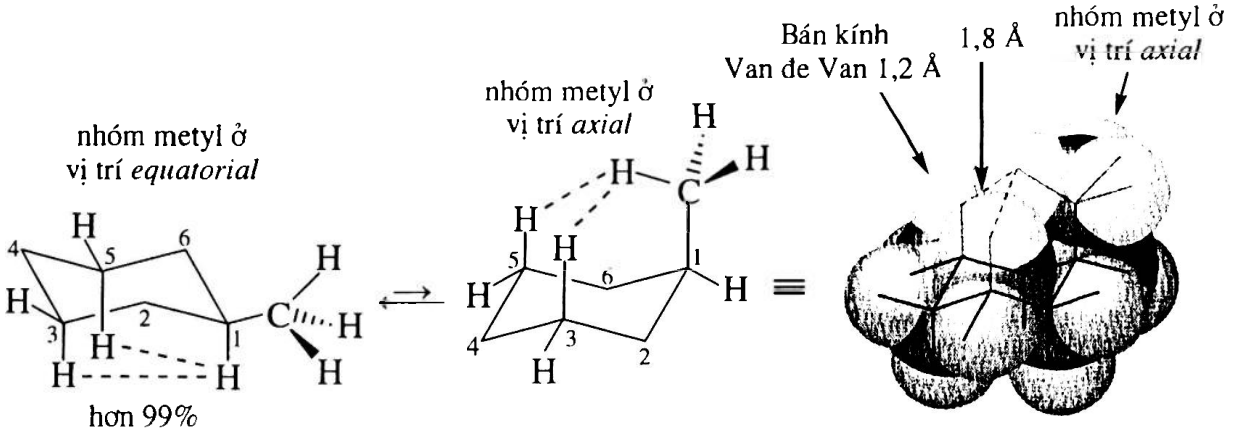


Cấu dạng ghế bền hơn Cấu dạng ghế kém bền

Hình 2.23 Metylxiclohexan tồn tại ở một hỗn hợp cân bằng của hai cấu dạng ghế

Không giống với xiclohexan, trong đó tất cả các cấu dạng ghế có cùng một năng lượng, hai cấu dạng của metylxiclohexan lại có năng lượng khác nhau. Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được rằng confome equatorial bền hơn confome axial 1,7 kcal/mol (7,1 kJ/mol).

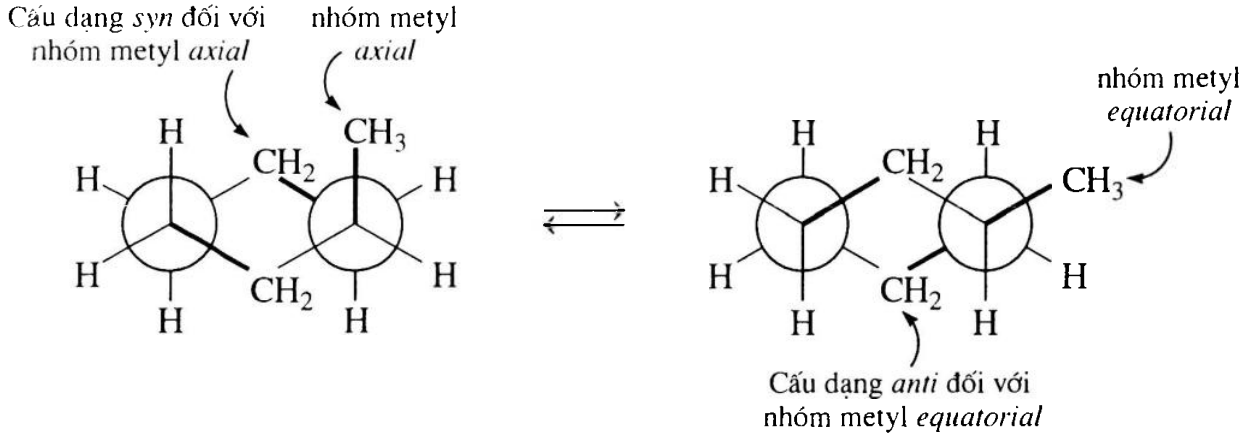
Sự khác nhau về năng lượng giữa các cấu dạng equatorial *và cấu dạng* axial *của metylxiclohexan là do có mặt sức căng không gian ở confome axial. Khi nhóm metyl ở* C_1 *là* axial, *nó ở rất gần các hiđro ở* C_3 *và* C_5, *gây nên sự* ***tương tác 1,3-điaxial*** *(hình 2.24).*

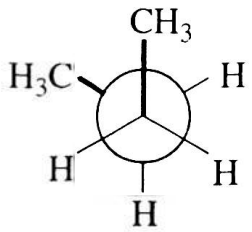


Hình 2.24 Các cấu dạng ghế của metylxiclohexan

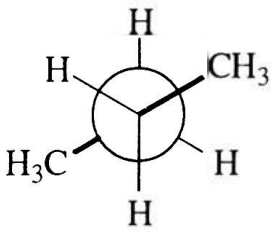
Có nhiều nguyên nhân khiến cho nhóm thế ưu tiên phân bố theo equatorial. Các khảo sát bằng mô hình phân tử đã cho thấy một nhóm thế *axial* có thể tích lớn hơn hiđro sẽ ở gần hai nguyên tử hiđro cũng phân bố theo *axial* và nằm cùng phía với nó một khoảng cách ngắn hơn các bán kính tác dụng của các nguyên tử cho phép. Trái lại, một nhóm thế *equatorial* không gặp những cản trở như vậy. Dựa vào các công thức chiếu Niumen, ta sẽ dễ dàng nhận thấy thêm những yếu tố khác cũng có ảnh hưởng đến tỉ lệ giữa các đồng phân cấu dạng này. Hình dưới đây chỉ rõ ở metylxiclohexan nhóm metyl *equatorial* có phân bố

anti đối với hai liên kết được vẽ đậm trong hình, tương tự trường hợp cấu dạng *anti* của *n*-butan. Trái lại, ở đồng phân có nhóm metyl *axial* thì nhóm này *phân bố lệch* (*syn*) đối với hai liên kết vẽ đậm, giống như ở cấu dạng *lệch* của *n*-butan.



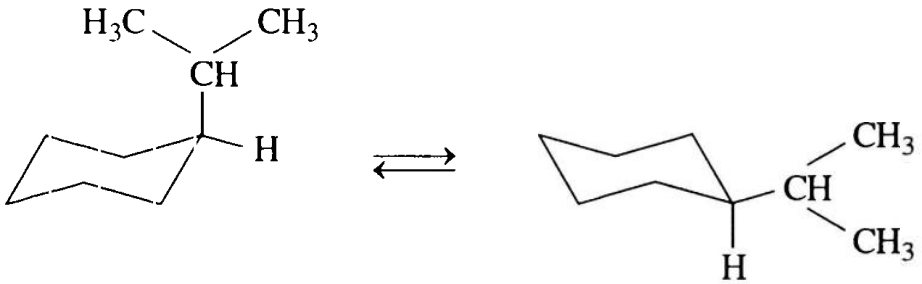


Cấu dạng *syn* của *n*-butan



Cấu dạng *anti* của *n*-butan

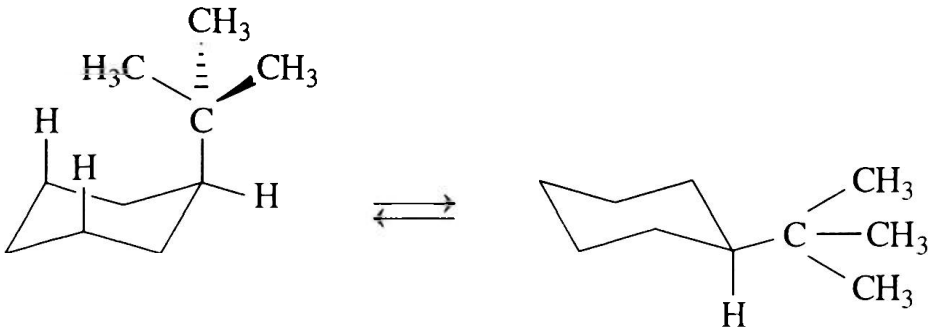
Tóm lại, nhóm thế ở vị trí *axial* càng lớn, sự đẩy nhau tương hỗ càng mạnh. Thí dụ : xét hai cấu dạng ghế của isopropylxiclohexan, cấu dạng có nhóm isopropyl ở vị trí *equatorial* có ưu thế hơn cấu dạng có nhóm isopropyl ở vị trí *axial*



3%

97%

Trong trường hợp *tert*-butylxiclohexan, nhóm *tert*-butyl lớn đến mức, hợp chất hầu như chỉ tồn tại ở cấu dạng *equatorial*.



nhỏ hơn 0,01%

lớn hơn 99,99%

2.8.5 Dẫn xuất hai lần thế của xiclohexan

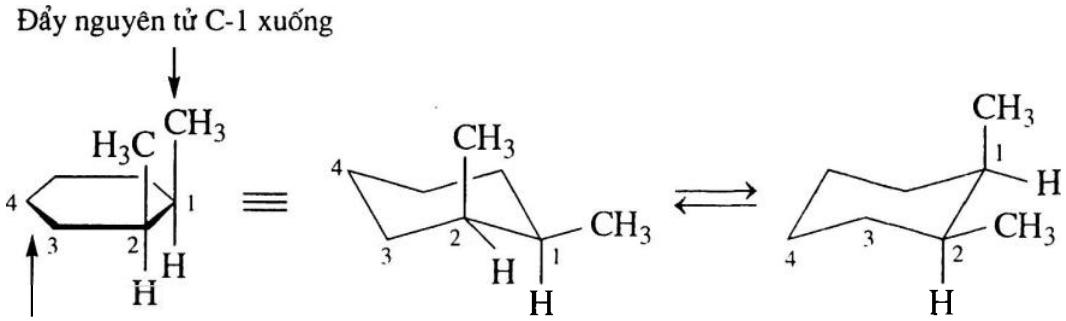
Những dẫn xuất hai lần thế của xiclohexan kiểu $C_6H_{10}X_2$, có thể tồn tại ở ba dạng đồng phân cấu tạo do những vị trí khác nhau của các nhóm thế trong phân tử (dẫn xuất hai lần thế 1,2 ; 1,3 và 1,4 của xiclohexan).

a) Dẫn xuất hai lần thế 1,2

Như đã biết, dẫn xuất hai lần thế 1,2 của xiclohexan có thể tồn tại ở hai dạng đồng phân *cis* và *trans* tùy theo các nhóm thế được hướng trong cùng một phía hay khác phía của mặt phẳng vòng.

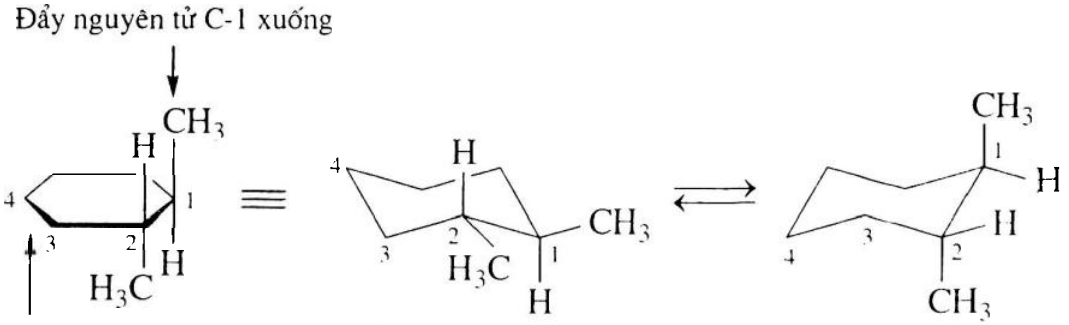
Cùng với sự tăng kích thước và tăng độ linh động của vòng mà những vị trí tương ứng của nhóm thế này đối với nhóm thế kia không giống nhau như là trong trường hợp những vòng phẳng. Ta có thể dễ dàng nhận ra vấn đề này trong trường hợp các đồng phân *cis* và *trans* của xiclohexan hai lần thế với những nhóm thế giống nhau.

Thí dụ trong đồng phân *cis*-1,2-đimetylxiclohexan, một nhóm metyl *equatorial* và nhóm metyl kia là *axial*. Ta dễ dàng nhận thấy đồng phân *cis* là trường hợp các nhóm thế ở cùng phía của mặt phẳng, đi qua các nguyên tử cacbon 1, 2 và 6.

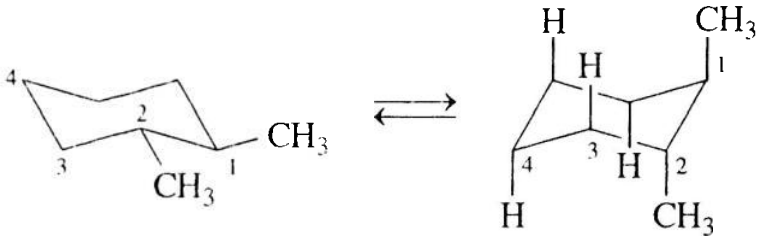


Việc chuyển từ cấu dạng ghế này sang cấu dạng ghế khác sẽ làm cho nhóm thế *axial* trở thành *equatorial* và ngược lại. Vì ở hai đồng phân cấu dạng I và II, mỗi cấu dạng có một nhóm thế *axial* và một nhóm thế *equatorial* giống nhau nên có tổng năng lượng sức căng giống nhau (2,3 kcal/mol hay 9,6 kJ/mol), do đó chúng bền vững như nhau.

Trong đồng phân *trans*-1,2-đimetylxiclohexan, các nhóm thế được hướng e,e hay a,a.



Năng lượng hai cấu dạng ghế của *trans*-1,2-đimetylxiclohexan là không giống nhau. Cấu dạng *diequatorial* chỉ có một tương tác *syn*-butan giữa hai nhóm metyl và không có tương tác 1,3-*diaxial*. Kết quả tổng năng lượng sức căng là 0,77 kcal/mol (3,2 kJ/mol) đối với cấu dạng *diequatorial*. Cấu dạng *diaxial* có hai tương tác 1,3-*diaxial* và không có tương tác *syn*-butan nào.



Tương tác 1,3-diaxial = 0 — *Tương tác 1,3-diaxial = 2×1,54 kcal/mol (2×6,4 kJ/mol)*

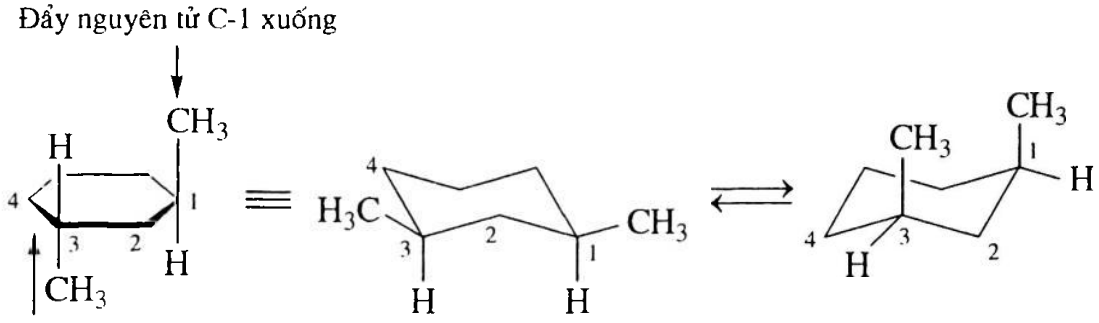
Tương tác syn-butan = 0,77kcal/mol (3,2 kJ/mol) — *Tương tác syn-butan = 0*

Sức căng tổng cộng = 0,77kcal/mol (3,2 kJ/mol) — *Sức căng tổng cộng = 3,1 kcal/mol (12,8 kJ/mol)*

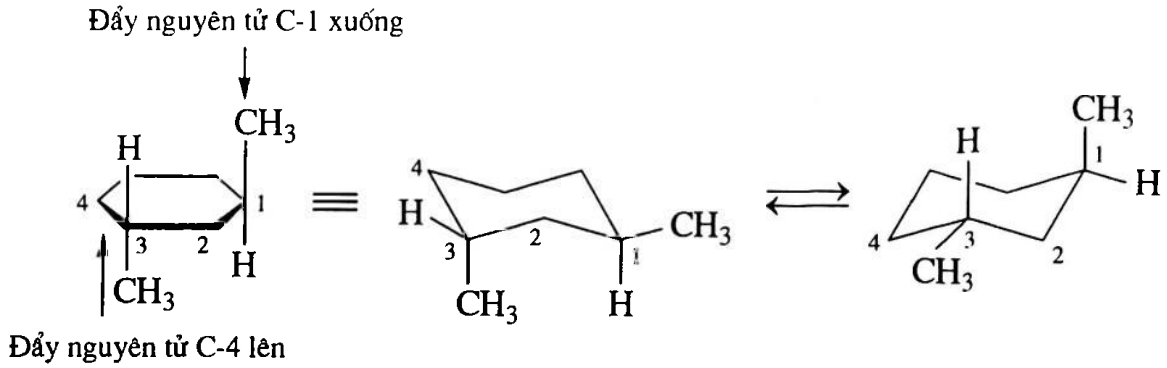
Mỗi một tương tác 1,3-*diaxial* đóng góp 1,54 kcal/mol (6,4 kJ/mol) vào tổng năng lượng sức căng 3,1 kcal/mol đối với cấu dạng *diaxial*. Như vậy, cấu dạng *diequatorial* bền hơn cấu dạng *diaxial* vào khoảng 2,3 kcal/mol (9,7 kJ/mol), và ở nhiệt độ phòng *trans*-1,2-đimetylxiclohexan gần như hoàn toàn tồn tại (> 99%) ở cấu dạng *diequatorial*.

b) Dẫn xuất hai lần thế 1,3

Ta cũng có thể áp dụng việc phân tích cấu dạng như vậy cho *cis*- và *trans*-1,3-đimetylxiclohexan. Đồng phân mà cả hai nhóm metyl ở vị trí *equatorial* là cấu dạng ghế bền của *cis*-1,3-đimetylxiclohexan. Cấu dạng *diequatorial* bền hơn cấu dạng *diaxial* vào khoảng 3,7 kcal/mol (15,5 kJ/mol). Kết quả là ở điều kiện nhiệt độ phòng chỉ tồn tại duy nhất cấu dạng *diequatorial* của *cis*-1,3-đimetylxiclohexan.



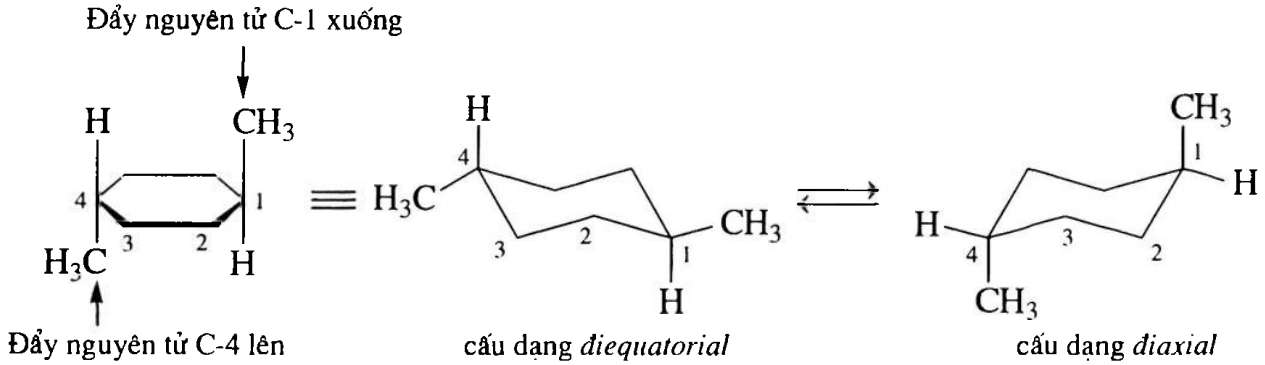
Cả hai cấu dạng ghế của *trans*-1,3-đimetylxiclohexan đều có một nhóm metyl *axial* và một nhóm metyl *equatorial*, vì thế chúng có mức năng lượng bằng nhau.



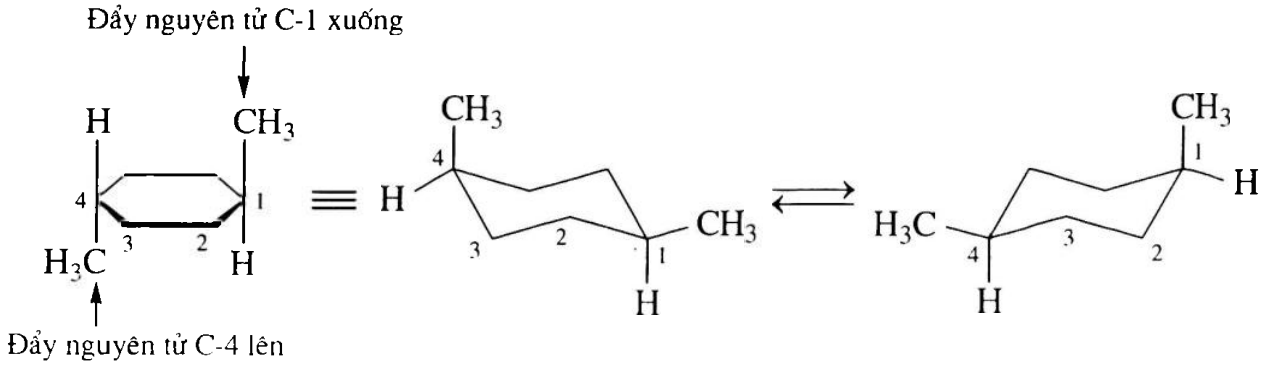
Cấu dạng *diequatorial* của *cis*-1,3-đimetylxiclohexan không có năng lượng sức căng do tương tác 1,3-*điaxial* hay tương tác *syn*-butan. Trái lại nhóm metyl *axial* của đồng phân *trans*, có một tương tác 1,3-*điaxial*, đóng góp 1,54 kcal/mol (6,4 kJ/mol) năng lượng sức căng. Do đó, ta nhận ra rằng cấu dạng *điequatorial* của đồng phân *cis* bền hơn đồng phân *trans* là 1,54 kcal/mol (6,4 kJ/mol). Kết quả này khá phù hợp với số liệu thực nghiệm 1,51 kcal/mol (6,3 kJ/mol) nhận được từ dữ kiện thiêu nhiệt.

c) Dẫn xuất hai lần thế 1,4

Cấu dạng bền nhất của *trans*-1,4-đimetylxclohexan khi cả hai nhóm metyl ở vị trí *equatorial*.



Cả hai cấu dạng ghế của *cis*-1,4-đimetylxiclohexan đều có một nhóm metyl *axial* và một nhóm metyl *equatorial*.



Từ các dữ kiện thiêu nhiệt, ta biết được rằng cấu dạng *diequatorial* của đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis* 1,6 kcal/mol (6,7 kJ/mol).

Kết quả phân tích cấu dạng các đồng phân của đimetylxiclohexan được tóm tắt trong bảng 2.7.

Bảng 2.7 Các cấu dạng bền vững nhất và độ bền tương đối các đồng phân lập thể của đimetylxiclohexan

Đimetylxiclohexan	Sự định hướng các nhóm metyl trong cấu dạng bền vững nhất	Đồng phân lập thể bền hơn
cis-1,2 *trans* -1,2	*axial – equatorial* *equatorial – equatorial*	*trans*
cis-1,3 *trans* -1,3	*equatorial – equatorial* *axial – equatorial*	*cis*
cis-1,4 *trans*-1,4	*axial – equatorial* *equatorial – equatorial*	*trans*

Các dữ kiện trong bảng 2.7 cho thấy độ bền tương đối của các đồng phân *cis-trans* của các đimetylxiclohexan phụ thuộc vào số nhóm metyl ở vị trí *axial* hay *equatorial*, không phụ thuộc vào vị trí tương đối 1,2-, 1,3- hay 1,4-đimetyl. Cấu dạng, trong đó cả hai nhóm metyl ở vị trí *equatorial* thì bền hơn cấu dạng chỉ có một nhóm metyl ở vị trí *equatorial* còn nhóm kia ở vị trí *axial*. Cấu dạng kém bền nhất là trường hợp cả hai nhóm metyl ở vị trí *axial*.

Ta cũng cần nhớ rằng, ở các xiclohexan hai lần thế, chỉ có thể xảy ra sự chuyển hóa các cấu dạng của cùng một loại đồng phân mà thôi (*cis*- hoặc *trans*-). Sự chuyển hóa vòng không xảy ra với các đồng phân lập thể, thí dụ sự chuyển hóa một cấu dạng *trans*-1,2-đimetylxiclohexan sang cấu dạng *cis*-1,2-đimetylxiclohexan sẽ làm đứt liên kết.

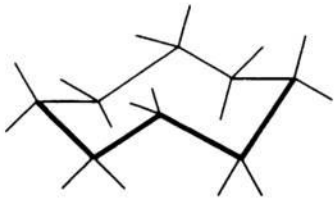
Đối với xiclohexan hai lần thế với các nhóm thế khác nhau, thì ta có cách nào để xác định cấu tạo bền nhất hay không ? Như ta đã biết, nhóm thế càng lớn, khuynh hướng chiếm vị trí *equatorial* càng tăng. Bởi vậy cho nên cả hai nhóm thế không thể là *equatorial*, cấu dạng bền vững nhất thường là nhóm thế *equatorial* cồng kềnh còn nhóm thế kia là *axial*.

Những nguyên tắc phân tích cấu dạng nhận được từ hệ thống vòng xiclohexan có thể được áp dụng rất tốt cho hệ thống vòng lớn hơn và phức tạp hơn.

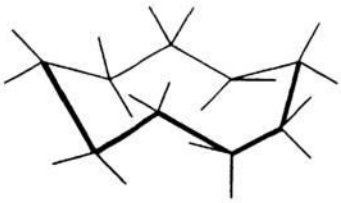
2.9 Các xicloankan khác

Dưới đây là những hình vẽ mô tả các cấu dạng tương đối bền vững của xicloheptan, xiclooctan, xiclononan và xiclođecan.

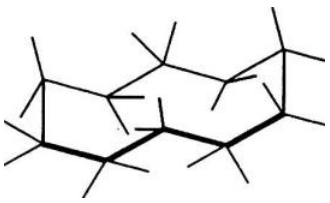
1. Xicloheptan



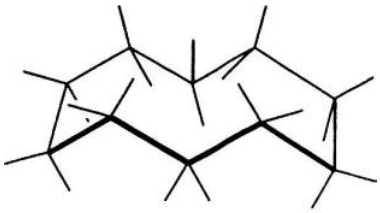
2. Xiclooctan



3. Xiclononan



4. Xiclođecan theo Preloc



5. Xiclođecan theo Chiuađolu

Ở các xicloankan có từ tám đến mười hai mắt vòng xuất hiện một sức căng vào khoảng từ 1 đến 1,5 kcal/mol (từ 4 đến 6 kJ/mol) tính theo mỗi nhóm CH_2 (bảng 2.6). Nói chung, các vòng béo cỡ này thường thể hiện những tính chất đặc biệt so với các vòng lớn hơn, cũng như so với các vòng năm và vòng sáu. Đặc biệt, khả năng hình thành chúng thông qua các phản ứng đóng vòng thường không cao (x. thêm 2.13). Vì các vòng này có thể gãy gấp để tồn tại ở những cấu dạng không có sức căng Bayơ nên mới đầu người ta cho rằng những tính chất đặc biệt vừa nêu chỉ do sức căng Pitze gây nên. Khảo sát bằng mô hình cho thấy thực tế ở các vòng này có tồn tại sức căng Pitze, nhưng do cấu trúc tương đối cứng nhắc của các vòng cỡ này nên làm xuất hiện những khả năng tiếp cận giữa các hiđro của các nhóm CH_2 không liền kề. Sự tương tác giữa các nhóm ở cách nhau nhiều mắt vòng được gọi là *hiệu ứng qua nhân* (Transannular Effect) hay sức căng Preloc. Các khảo sát bằng tia Rơnghen đã cho thấy ở vòng 10, hiệu ứng này có ảnh hưởng quyết định, trong khi ở đây sức căng Pitze hầu như không xuất hiện.

Các xicloankan có trên mười ba mắt vòng, có mạch cacbon khá uyển chuyển và hầu như không phân biệt với các ankan về tính chất. Phân tích cấu trúc bằng tia Rơnghen đã cho thấy các vòng trên 20 cacbon, các nguyên tử cacbon phân bố thành hai chuỗi chữ chi song song với nhau với các góc tứ diện bình thường.

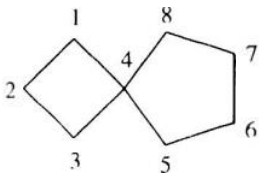
Tuỳ theo số mắt có trong vòng và tuỳ theo đặc điểm về tính chất của các vòng khác nhau, người ta thường phân chia các xicloankan thành bốn nhóm : các vòng nhỏ gồm các vòng có ba hoặc bốn mắt vòng ; các vòng thông thường gồm các vòng có năm, sáu và bảy mắt vòng ; các vòng trung bình gồm các vòng có 8-9-10-11 và 12 mắt vòng và các vòng lớn có từ 13 mắt vòng trở lên.

2.10 Các hệ nhiều vòng no

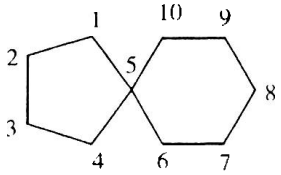
Tuỳ theo hai vòng có chung một, hai hay nhiều nguyên tử mà ta phân biệt hệ vòng spiran, hệ vòng giáp và hệ vòng cầu nối.

2.10.1 Các hệ vòng spiran

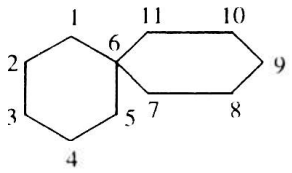
Các hợp chất hợp bởi hai vòng no có chung một nguyên tử cacbon được gọi là spiran. Thí dụ :



Spiro [3.4] octan

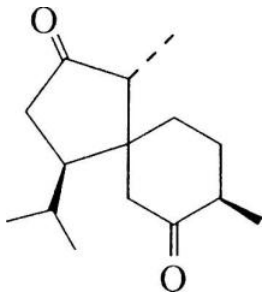


Spiro [4.5] đecan



Spiro [5.5] undecan

Như vậy, tên gọi của hệ vòng spiran đều có tiếp đầu ngữ spiro, tiếp theo là dấu ngoặc vuông có ghi số nguyên tử cacbon của hai mạch nối với nguyên tử cacbon chung, theo thứ tự tăng dần và cuối cùng là tên ankan tương ứng với tổng số cacbon cả hai vòng.



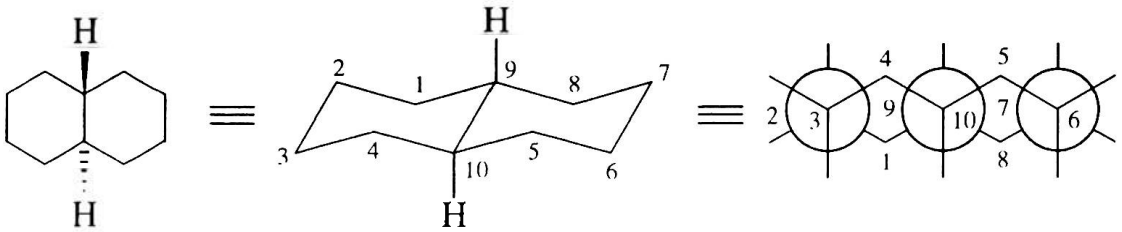
Acoron

Hợp chất spiran đầu tiên tìm thấy trong thiên nhiên là một sesquitecpen đixeton, có tên là acoron. Cấu hình và cấu dạng của acoron được suy ra từ các dữ kiện tán sắc quay và momen lưỡng cực.

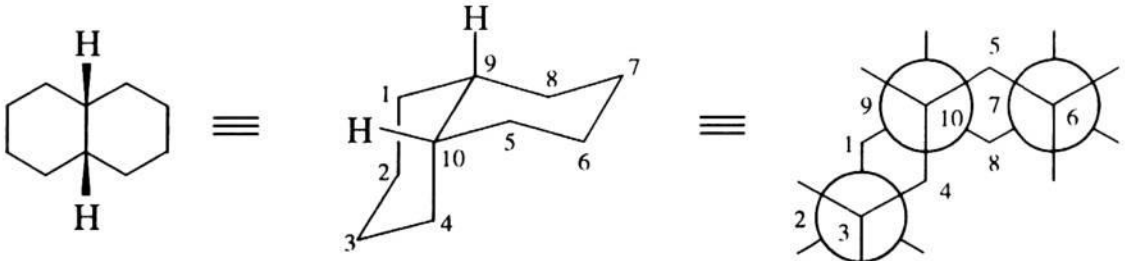
2.10.2 Các hệ vòng giáp

Các hợp chất trong phân tử có hai vòng no chung nhau hai nguyên tử cacbon được gọi là hệ vòng giáp (hay vòng ngưng tụ). Đecalin (đecahiđronaphtalen) là một hệ vòng giáp điển hình. Bằng cách chưng cất phân đoạn hỗn hợp sản phẩm hiđro hóa naphtalen (Hucken, 1925) đã phân lập được hai đồng phân lập thể của đecalin : *trans*-đecalin có t_s 185°C và *cis*-đecalin có t_s 194°C. Các kết quả khảo sát bằng nhiễu xạ electron (Haxen, 1946) đã cho thấy cả hai đồng phân này đều là các cấu dạng hai ghế, chúng chỉ khác nhau ở cách giáp nhau giữa hai vòng xiclohexan, dẫn đến những liên kết khác nhau của hiđro ở C9 và C10 (hướng a,a trong *trans*-đecalin và hướng a,e trong *cis*-đecalin). Dạng *trans* bền hơn dạng *cis*, nhưng các kết quả phân tích thiêu nhiệt cho thấy hiệu số năng lượng giữa hai dạng này chỉ là 2,6 kcal/mol (10,9 kJ/mol).

Để cho đơn giản trong cách biểu diễn, người ta cũng thường sử dụng các công thức chiếu với hai vòng xiclohexan đồng phẳng giáp nhau.

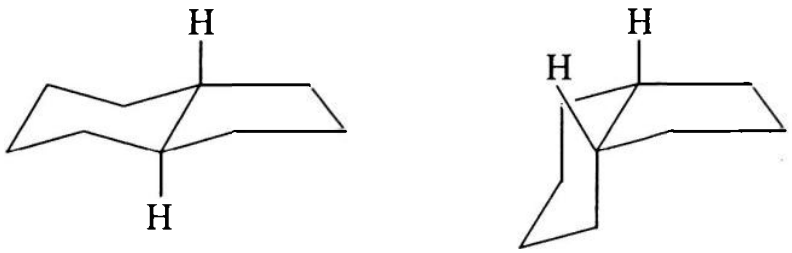


trans-Đecalin



cis-Đecalin

Vòng xiclohexan giáp với vòng xiclopentan cho hiđrinđan (pehiđroinđan), và người ta cũng đã phân lập được các đồng phân *cis*- và *trans*-hiđrinđan



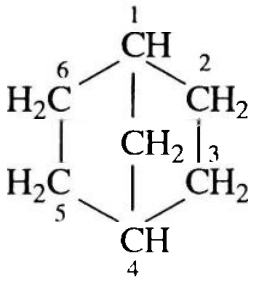
trans-Hiđrinđan

cis-Hiđrinđan

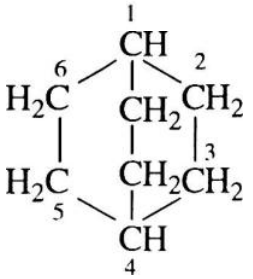
Nhờ đo thiêu nhiệt mà ta biết được rằng *trans*-hiđrinđan bền hơn *cis*-hiđrinđan 1,8 kcal/mol (7,5 kJ/mol).

2.10.3 Các hệ vòng có cầu nối

Một hệ hai vòng no có chung từ ba nguyên tử trở lên được gọi là hệ vòng có cầu nối ; các nguyên tử chung này được xem như là một cầu nối hai đầu của một vòng ngoài lớn hơn. Chẳng hạn, ở vòng xiclohexan có thể có một cầu nối giữa các nguyên tử C1 và C4 và các nguyên tử C1 và C4 là những cacbon đầu cầu :



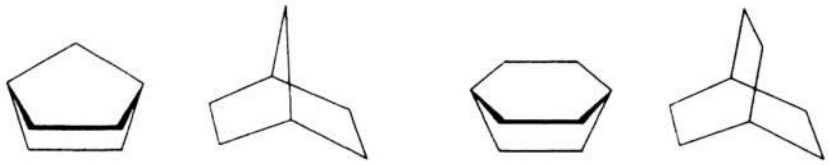
Bixiclo [2.2.1] heptan
(Norcamphan)



Bixiclo [2.2.2] octan

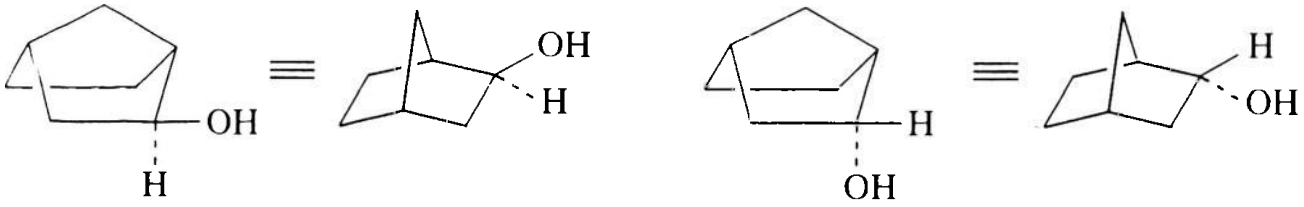
Tên gọi của các hệ vòng này được bắt đầu bằng tiếp đầu ngữ bixiclo, tiếp đó là dấu ngoặc vuông có ghi số nguyên tử cacbon của ba cầu nối giữa hai cacbon bậc ba (cacbon đầu cầu) theo thứ tự giảm dần và cuối cùng là tên của ankan tương ứng với tổng số cacbon trong cả hai vòng.

Trong các hệ vòng có cầu nối ở vị trí 1,4 như vừa nêu ở trên, dạng thuyền của vòng xiclohexan lại thuận lợi hơn nhiều so với dạng ghế.



Bixiclo [2.2.1] heptan Bixiclo [2.2.2] octan

Norbocneol tồn tại ở hai dạng đồng phân *exo* và *endo*-norbocneol*) (hình 2.25).



exo-norbocneol *endo*-norbocneol

Hình 2.25 Hai đồng phân của norboneol

Trong hai đồng phân này thì *exo*-norbocneol bền hơn *endo*-norbocneol.

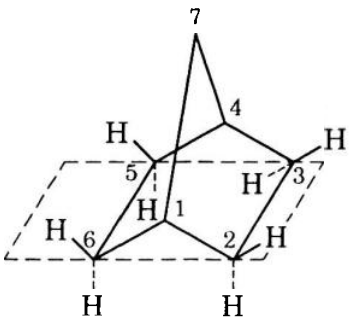
2.11 Điều chế monoxicloankan

Xiclopentan, xiclohexan và các đồng đẳng của chúng là thành phần chính của nhiều loại dầu mỏ và được tách ra ở quy mô công nghiệp. Các hiđrocacbon dãy xiclohexan cũng được điều chế bằng cách hiđro hóa xúc tác các hiđrocacbon thơm tương ứng.

Dưới đây chúng ta sẽ xét phương pháp tổng hợp các xicloankan từ hợp chất không vòng.

---

*) *Người ta dùng các tiếp đầu ngữ "endo" và "exo" với ý nghĩa sau : xem camphan là một hình tháp, mà đáy là một tứ giác tạo thành từ các nguyên tử 2,3,5 và 6 (hình 2.26). Có thể chia các nguyên tử hiđro nối với bốn nguyên tử cacbon này làm hai nhóm : Bốn nguyên tử hiđro ở trên mặt phẳng đáy của hình tháp và bốn nguyên tử khác ở dưới mặt phẳng đáy. Trong hình 2.26 ta dễ dàng nhận thấy rằng những nguyên tử hiđro ở trên mặt phẳng được phân bố ngoài hình tứ giác, còn các nguyên tử hiđro ở dưới mặt phẳng được phân bố ở trong mặt phẳng của tứ giác đó.*

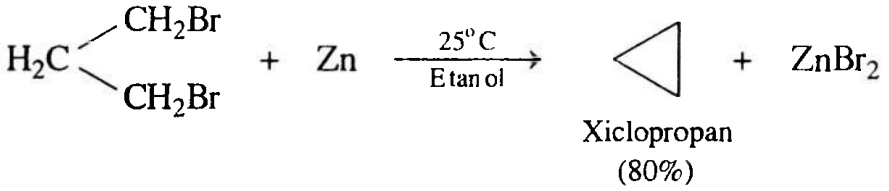


Hình 2.26 Các nguyên tử hiđro *exo* và *endo*

Đối với các nguyên tử hiđro (hay các nhóm thế khác) loại thứ nhất được gọi là 'exo', còn đối với các nguyên tử hoặc nhóm thế loại thứ hai được gọi là 'endo'. Các nguyên tử hiđro (x. Hình 2.26) được nối với cacbon bằng nét gạch bình thường là các nguyên tử exo. Còn các nguyên tử được nối bằng nét gạch gián đoạn là các nguyên tử endo.

2.11.1 Đehalogen hóa các đihalogenankan

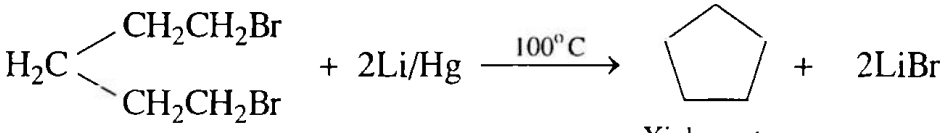
Khi cho kẽm tác dụng với 1,3-điclo- hoặc với 1,3-đibrompropan ta được xiclopropan. Thực chất, đây là phản ứng Vuyêc nội phân tử (x. thêm 2.4.3)



Xiclopropan
(80%)

Phản ứng này thích hợp cho việc điều chế các xicloankan từ C3 đến C6, nhưng đối với các vòng có kích thước lớn, việc điều chế có khó khăn hơn. Chẳng hạn, từ 1,6-đibromhexan, ta chỉ nhận được xiclohexan với hiệu suất 44%.

Để làm tác nhân đehalogen hoá, người ta cũng còn dùng magie hoặc hỗn hống lithi. Trong trường hợp dùng hỗn hống lithi, ta sẽ nhận được xiclobutan và xiclopentan với hiệu suất cao.

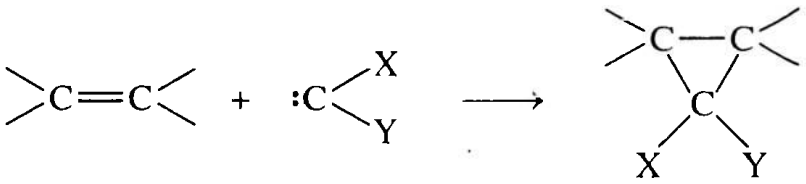


Xiclopentan
(75%)

Còn khi dùng với natri, một tác nhân kinh điển của phản ứng Vuyêc, hiệu suất của phản ứng đehalogen hóa không cao.

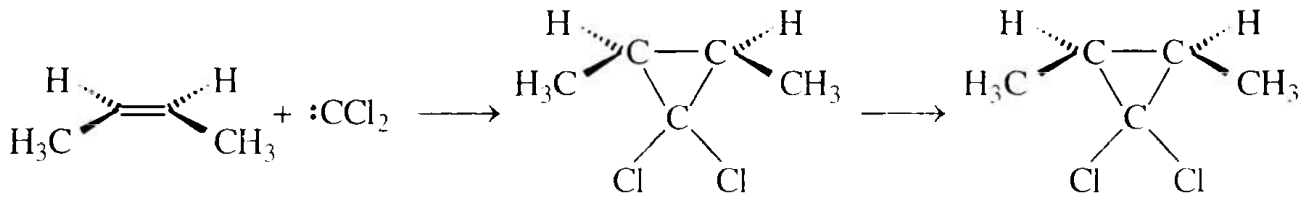
2.11.2 Phản ứng cộng hợp đóng vòng

Các dẫn xuất của xiclopropan có thể được tạo thành nhờ phản ứng của anken với cacben theo kiểu cộng hợp đóng vòng [2+1].



ở đây X và Y là hiđro, halogen hoặc các nhóm thế hữu cơ.

Cacben là tiểu phân thiếu hụt electron, có khả năng tấn công electron π của anken. Trong trường hợp cacbon singlet, phản ứng chạy một giai đoạn qua phức hoạt động và đặc thù lập thể. Chẳng hạn từ *cis*-but-2-en sẽ tạo thành sản phẩm *cis* hai lần thế.



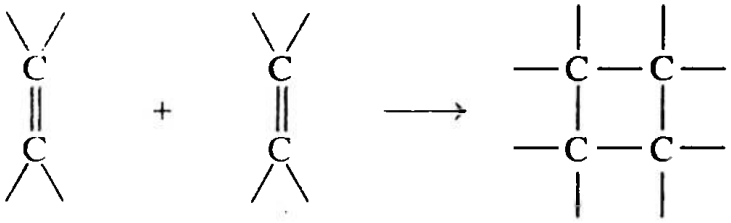
cis-But-2-en

Phức hoạt động

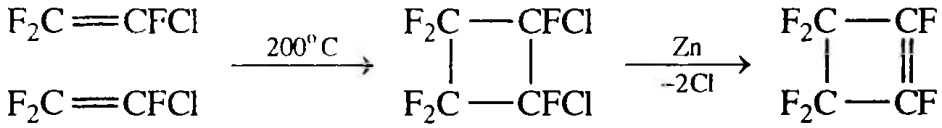
cis-2,3-Đimetyl
1,1-đicloxiclopropan

2.11.3 Phản ứng cộng hợp đóng vòng các anken

Đây là phương pháp thường được dùng điều chế các vòng xiclobutan :



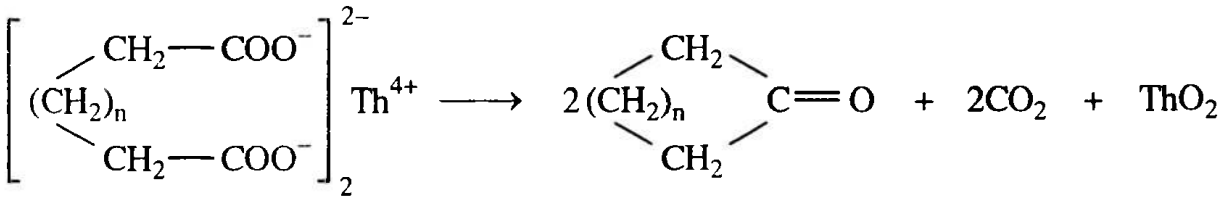
Các anken đơn giản không phản ứng như vậy. Chỉ những anken có các liên kết đôi có khả năng phản ứng cao mới tham gia phản ứng này ; thí dụ : các alen (Lebeđep, 1913), buta-1,3-đien, xeten, một số xeton không no, và các axit (thí dụ axit xinamic dưới tác dụng của ánh sáng sẽ tạo thành axit điphenylxiclobutancacboxylic). Những phản ứng đime hóa như vậy được thực hiện dưới tác dụng của ánh sáng, đôi khi bằng cách đun nóng chất với sự vắng mặt của chất xúc tác. Các floanken đặc biệt dễ dàng tham gia phản ứng như vậy ($F_2C = CF_2$, $F_2C = CFCl$ và $F_2C = CCl_2$). Thí dụ :



Tương tự như vậy, các floanken cũng có thể phản ứng với các anken có chứa liên kết đôi có khả năng phản ứng đặc biệt hoặc kể cả với anken đơn giản.

2.11.4 Từ axit đicacboxylic

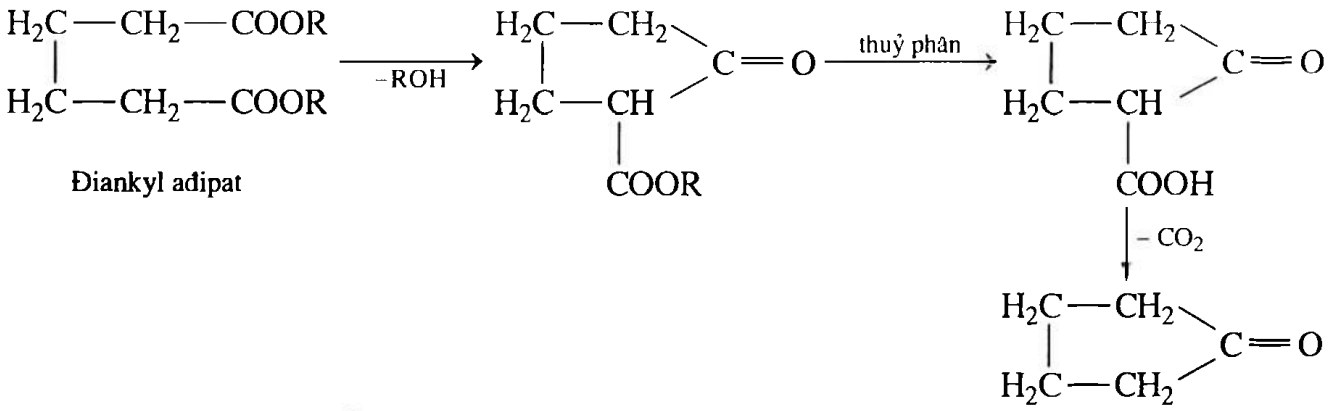
Một trong những phản ứng được ứng dụng rộng rãi là phản ứng vòng hóa các axit đicacboxylic có chứa trong phân tử nhiều hơn năm nguyên tử cacbon. Chẳng hạn như bằng cách nhiệt phân muối thori hoặc muối ceri của axit đicacboxylic ở 300°C trong chân không (Ruzicka, 1926), ta nhận được các xeton vòng.



Phương pháp này có thể dùng điều chế các vòng cacbon có tới 34 mắt vòng. Hiệu suất điều chế các xeton vòng trung bình đạt rất thấp (0,1 đến 1%).

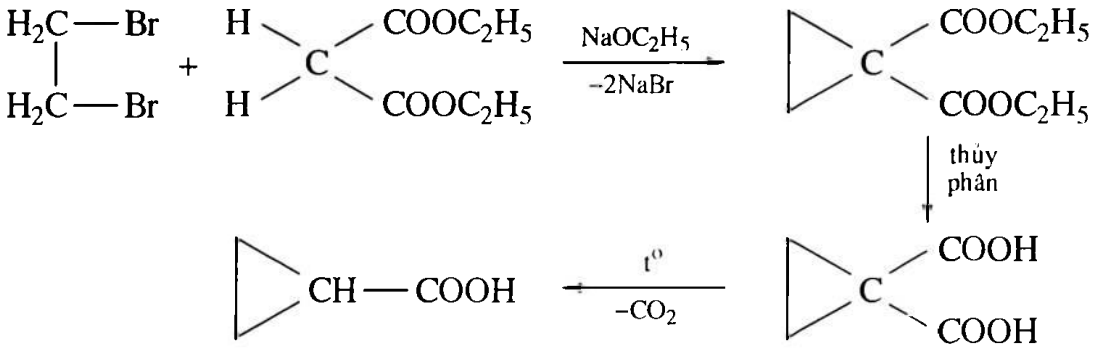
2.11.5 Ngưng tụ đóng vòng đieste của axit đicacboxylic

Các este của axit đicacboxylic, dưới tác dụng của natri etylat hoặc natri kim loại sẽ xảy ra phản ứng ngưng tụ đóng vòng cho một este của axit β-xetocacboxylic (V. Dieckmann, 1894), chất này được thuỷ phân tiếp theo rồi đecacboxyl hóa thành xeton vòng.



2.11.6 Phản ứng tạo axit xicloankancacboxylic

Phương pháp chung điều chế axit xicloankancacboxylic được thực hiện bằng cách cho đibromankan tác dụng với đietyl malonat với sự có mặt của natri etylat. Thí dụ : khi cho một mol 1,2-đibrometan phản ứng với đietyl malonat và hai mol natri etylat, ta thu được mới đầu đietyl este của axit xiclopropan 1,1-đicacboxylic, chất này bị thuỷ phân và đecacboxyl hóa cho axit xiclopropancacboxylic :

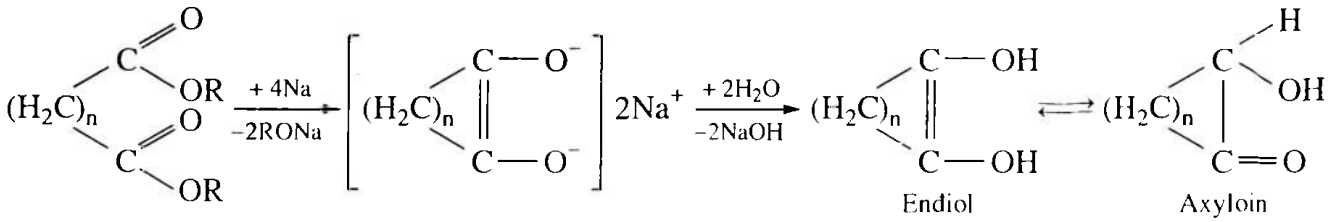


Axit xiclopropancacboxylic

Tương tự như vậy, từ 1,3-đibrompropan nhận được axit xiclobutancacboxylic, từ 1,4-đibrombutan ta được axit xiclopentancacboxylic và từ 1,6-đibromhexan nhận được axit xicloheptancacboxylic.

2.11.7 Phản ứng ngưng tụ axyloin (Preloc và Ston, 1947)

Ngưng tụ axyloin là một phản ứng thường gặp ở các đieste của axit đicacboxylic mạch dài :



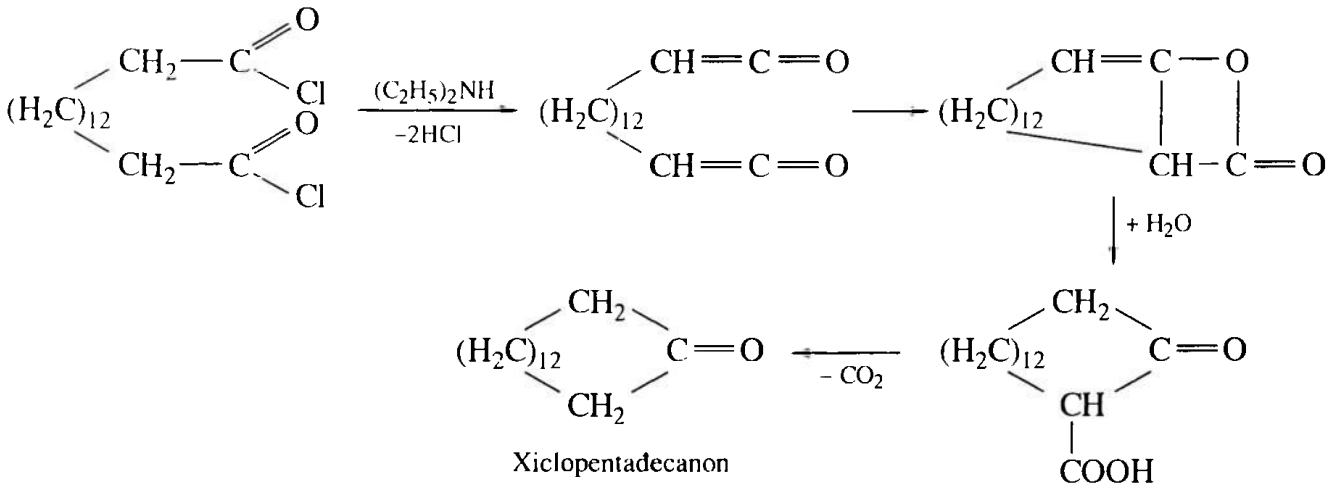
Endiol Axyloin

Đóng vòng axyloin là một phương pháp tốt để tổng hợp các vòng lớn và các vòng trung bình. Phản ứng diễn ra thuận lợi, đặc biệt khi thực hiện trong môi trường rất loãng. Thí dụ các axyloin vòng 9 và vòng 10 hình thành với hiệu suất từ 30 đến 60% ; ở các vòng lớn hơn, hiệu suất đạt tới 80% hoặc cao hơn (hiệu suất điều chế C_{21}-axyloin là 96%).

Cũng có thể bản chất và liều lượng của tác nhân ngưng tụ là nguyên nhân chủ yếu khiến phản ứng ngưng tụ một đieste xảy ra theo hướng của phản ứng Đichman (xem 2.11.5) hoặc một axyloin. Trong khi phản ứng ngưng tụ axyloin cần bốn đương lượng kim loại kiềm thì phản ứng Đichman chỉ cần một đương lượng natri hoặc ancolat. Khác với sự ngưng tụ axyloin, phản ứng Đichman là thuận nghịch. Mặt khác, phản ứng ngưng tụ Đichman không dùng được để điều chế các vòng trung bình.

2.11.8 Ngưng tụ nội phân tử của các đixeten (Blomki, 1947)

Dung dịch ete của các điaxyl điclorua tác dụng với đietylamin, trước tiên cho các andoxeten. Hai nhóm xeten đime hóa nội phân tử và cho một đixeten hai vòng, chất này thuỷ phân và tách CO_2 đi chuyển thành một xeton vòng. Chẳng hạn, từ tetrađecandiaxyl điclorua-(1,14) ta thu được xiclopentađekanon (exanton), một chất được dùng làm hương liệu thay thế cho xạ hương thiên nhiên :

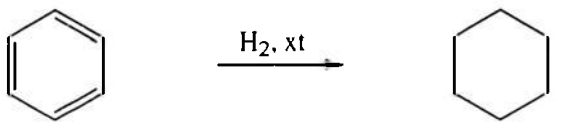


Xiclopentađecanon

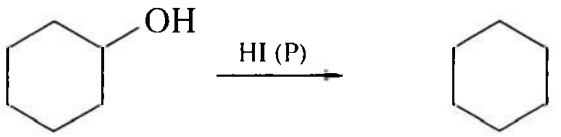
Phản ứng này cho hiệu suất thấp hơn phản ứng Ziglơ, tuy vậy nguyên liệu đầu dễ kiếm hơn.

2.11.9 Phương pháp chuyển hóa các hợp chất đồng vòng khác thành xicloankan

Các hợp chất đồng vòng ở bậc oxi hóa cao hơn có thể bị khử thành xicloankan. Thí dụ :

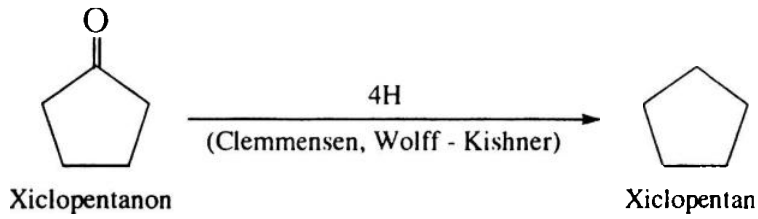


Benzen Xiclohexan



Xiclohexanol Xiclohexan

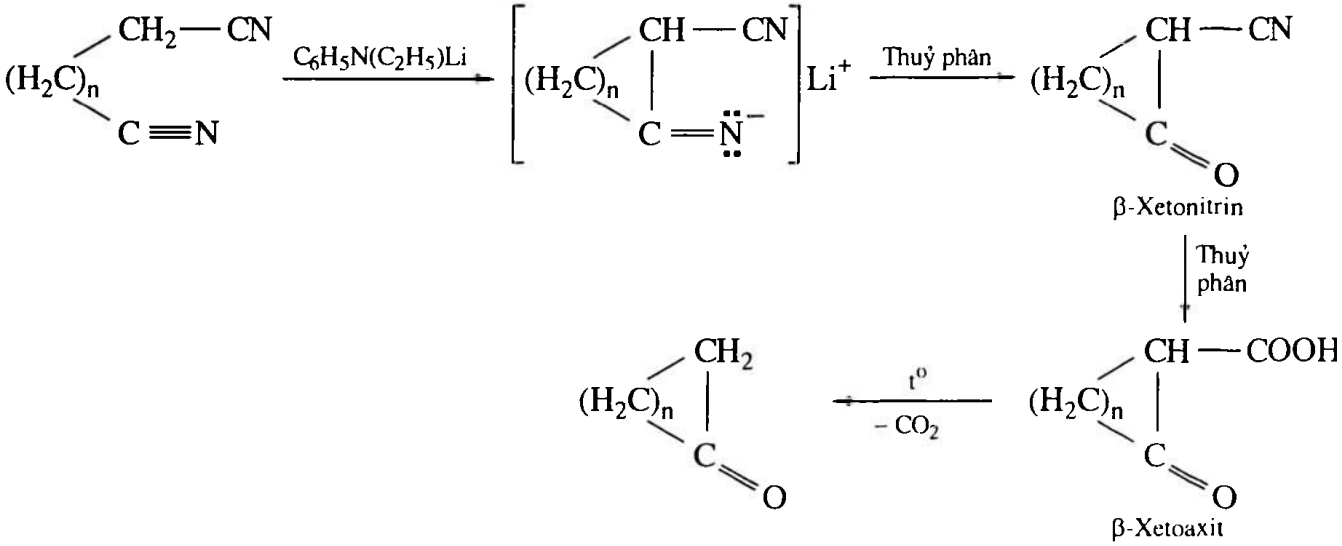
Đặc biệt quan trọng là phản ứng khử các xeton vòng thành xicloankan ; xeton vòng này được điều chế theo cách đóng vòng đã trình bày ở trên.



Xiclopentanon Xiclopentan

2.11.10 Đóng vòng nội phân tử các đinitrin mạch dài (Ziglơ, 1933)

Đây là một cải biên của phản ứng ngưng tụ Đichman vừa nói đến ở trên, người t không dùng đieste mà dùng đinitrin làm chất đầu. Tác nhân ngưng tụ ở đây là các dẫn xuấ kim loại kiềm của ankylanilin, thí dụ lithi etylanilin. Phản ứng diễn ra theo sơ đồ sau :



Để cho phản ứng xảy ra thuận lợi, cần pha loãng đinitrin trong ete, rồi cho dung dịch này chảy từ từ xuống dung dịch thật loãng của tác nhân ngưng tụ hòa trong ete. Bằng cách này ta ức chế phản ứng trùng hợp giữa các phân tử và làm cho sự đóng vòng nội phân tử được thuận lợi.

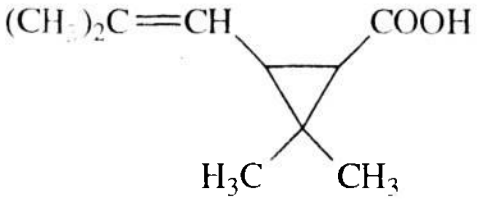
Phương pháp này cho phép điều chế các xeton vòng có từ 14 đến 33 mắt vòng với hiệu suất cao (60 – 85%). Hiệu suất điều chế các vòng trung bình rất thấp.

2.12 Một số monoxicloankan tiêu biểu

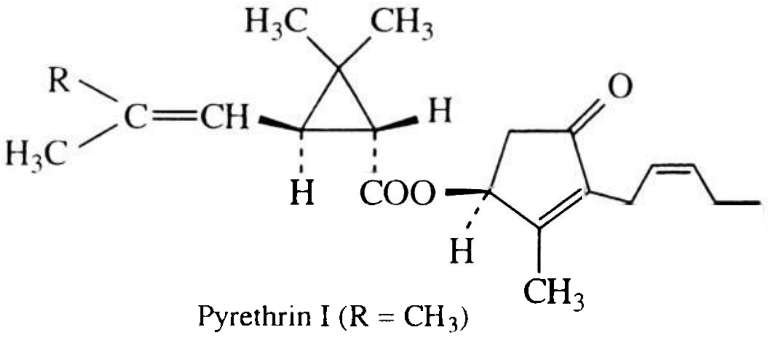
- **Xiclopropan**

Phương pháp đơn giản nhất thường được dùng để điều chế xiclopropan là đehaloger hóa 1,3-đibrompropan bằng kẽm (xem 2.11.1). Là chất khí không màu, hóa lỏng ở 20°C và 5 atm. Nó có tác dụng gây mê mạnh, lại ít độc nên được dùng thay ete làm chất gây mê trong giải phẫu, nhưng xiclopropan rất dễ cháy nên hiện nay ít được dùng làm thuốc mê.

Mặc dù các dẫn xuất của xiclopropan ít gặp trong thiên nhiên, nhưng người ta cũng biết được các thuốc trừ sâu thiên nhiên pyrethrin được phân lập từ hoa cúc. Những hợp chất này là dẫn xuất của axit chrysanthemic. Các pyrethrin I và II từ lâu đã được dùng làm thuốc diệt côn trùng gây hại :



Axit chrysanthemic



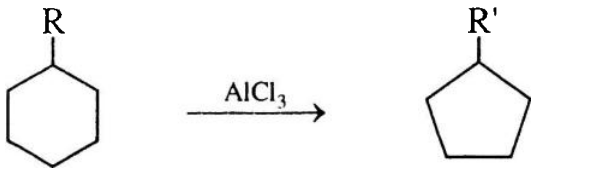
Pyrethrin I (R = CH_3)
Pyrethrin II (R = $COOCH_3$)

Ưu điểm của các pyrethrin so với các thuốc trừ sâu khác (thí dụ các hợp chất cơ photpho, không kể DDT từ lâu đã bị cấm sử dụng) là ít độc đối với người và các động vật có máu nóng. Nhiều chất tương tự pyrethrin đã được tổng hợp, với tên gọi pyrethroit. Các pyrethroit không những có hoạt tính cao hơn mà còn khắc phục được nhược điểm chính của pyrethrin thiên nhiên là không bị oxi hóa dưới ánh sáng mặt trời. Các pyrethroit thuộc loại hóa chất bảo vệ thực vật thế hệ mới và hiện nay tỷ trọng của chúng trên thị trường thuốc trừ sâu thế giới là trên 20% (so với 1% của 20 năm trước đây).

• **Xiclopentan**

Xiclopentan tham gia vào thành phần của nhiều loại dầu mỏ, chủ yếu dưới dạng dẫn xuất cacboxyl (axit naphtenic). Trong phòng thí nghiệm ta có thể nhận được xiclopentan bằng cách khử hóa xiclopentanon điều chế từ axit adipic.

Các ankylxiclopentan có thể được điều chế từ các xiclohexan, bằng cách đồng phân hóa thu hẹp vòng

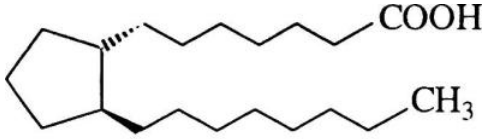


Ankylxiclohexan

$(R' = R + CH_2)$
Ankylxiclopentan

Trong các hợp chất thiên nhiên, vòng xiclopentan thường hay gặp hơn cả trong thành phần các hợp chất bixiclic (các tecpen) hoặc các hệ vòng giáp (các steroit).

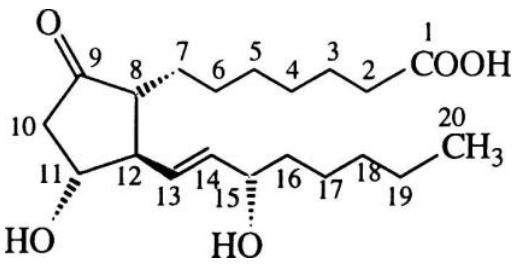
Một nhóm các hợp chất lý thú có chứa vòng xiclopentan gồm các prostaglandin được phát minh vào giữa thế kỉ 20, là những dẫn xuất không có trong thiên nhiên của axit prostanoic :



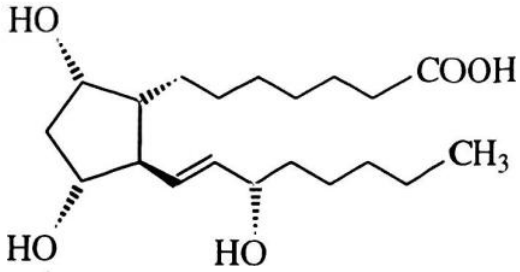
Axit prostanoic

Trong vòng xiclopentan của các prostaglandin có những nhóm thế khác nhau chứa oxi : nhóm hiđroxyl hay nhóm cacbonyl (hoặc cả hai) và đôi khi cả cầu peoxit – O – O –, do đó người ta đã chia prostaglandin làm 10 kiểu (từ A đến J). Ngoài ra ở các mạch nhánh

còn có một, hai hoặc ba liên kết đôi, cũng như có nhóm hiđroxyl ở nguyên tử C_{15}. Hiện nay, người ta đã biết được vài chục prostaglandin, hai trong số đó được dẫn ra dưới đây :



Prostaglandin E_1
(PGE_1)



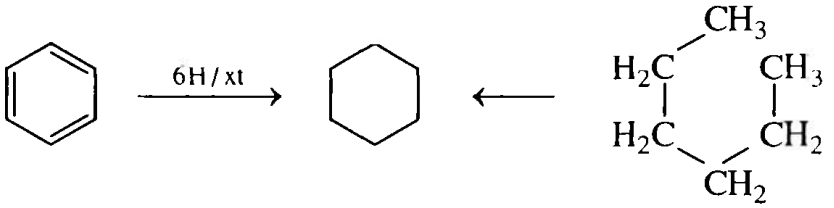
Prostaglandin $F_{1\alpha}$
($PGF_{1\alpha}$)

Prostaglandin được tìm thấy trong tất cả các mô của động vật có xương sống. Chúng cũng có ở nhiều động vật không xương sống, nhưng hàm lượng trong các mô cực kỳ thấp. Chúng không được tích lũy trong cơ thể, mà được tạo thành để đáp lại chất kích thích sinh học từ các poliaxit không no C_{20}.

Hoạt tính sinh lý của các prostaglandin rất đa dạng, nó thể hiện ở các nồng độ cực kỳ nhỏ (10^{-13} – 10^{-15} mol/l). Một số prostaglandin được dùng trong y học thực nghiệm và y học lâm sàng, nhất là các prostaglandin E_1, E_2, $F_{2\alpha}$ được dùng trong phụ khoa và sản khoa. Ứng dụng thực tiễn các prostaglandin trở nên dễ dàng, nhờ có các phương pháp điều chế hóa học các hợp chất kiểu này, bao gồm cả việc tổng hợp các hợp chất tương tự prostaglandin thiên nhiên.

• Xiclohexan

Là hợp chất phổ biến nhất và được ứng dụng rộng rãi. Trong công nghiệp, xiclohexan được điều chế bằng cách hiđro hóa benzen hoặc đóng vòng *n*-hexan :

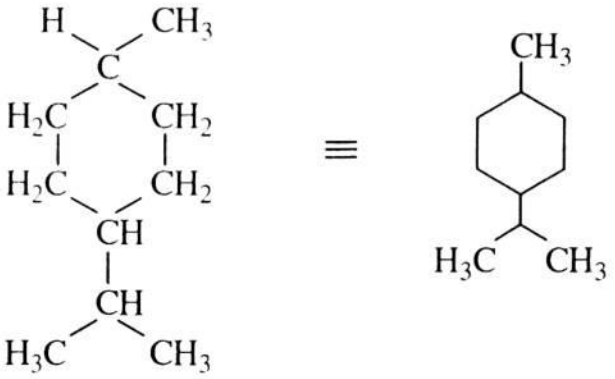


Benzen Xiclohexan *n*-Hexan

Xiclohexan cũng có thể được lấy từ một số loại dầu mỏ. Nó là một nguyên liệu công nghiệp quan trọng, có thể bị oxi hóa bởi không khí với sự có mặt của nitơ oxit nó chuyển thành xiclohexanon. Từ xiclohexanon đi qua oxim ta có thể điều chế ra caprolactam và đi qua axit ađipic điều chế ra "nilon-6,6". Xiclohexan có thể được nitro hóa bằng nhôm nitrat hiđrat ở 115°C cho nitroxiclohexan, chất này bị khử thành nitrosoxiclohexan và aminoxiclohexan. Nitroso hóa xiclohexan cũng cho nitrosoxiclohexan và chất này được chuyển vị thành xiclohexanonoxim. Oxi hóa xiclohexylamin ta cũng nhận được oxim này.

• Ankylxiclohexan

Quan trọng nhất trong số các dẫn xuất ankyl của xiclohexan là 1-metyl-4-isopropyl-xiclohexan, còn gọi là *p*-menthan. Chất này có trong thiên nhiên và là hợp chất gốc của một số monotecpen.



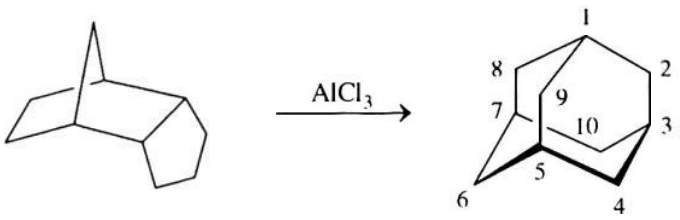
Trong vô số các dẫn xuất ankyl khác của xiclohexan ta có thể kể đến các mono- và điankylxiclohexan. Cấu dạng của chúng đã được xét đến ở 2.9.

Trong thiên nhiên xuất hiện nhiều dẫn xuất của các hiđrocacbon vòng bền. Ngoài các vòng năm và sáu cạnh hay gặp, còn thấy cả các vòng nhỏ hoặc lớn hơn. Chẳng hạn người ta đã tìm thấy hai axit mạch dài có chứa vòng xiclopropan hoặc xiclopropen, đó là axit lactobaxilic phân lập từ phần lipoit của *Lactobacillus arabinosus* và *lactobacillus casci* và axit steculic từ dầu béo lấy từ hạt của cây trôm (*Sterculia foelida*). Các hoạt chất trừ sâu pyrethrin I và pyrethrin II phân lập từ hoa cây cúc trừ sâu (một loài *Chrysanthemum*) là các este của một axit xiclopropancacboxylic và một xiclopentenylancol. Từ lá cây coca (*Erythroxylon coca*) người ta đã phân lập được một số đồng phân lập thể của axit truxilic và axit truxinic là các dẫn xuất của xiclobutan. Tiêu biểu cho các hợp chất vòng cacbon lớn có trong thiên nhiên là các xeton muscon và xibeton. Các chất này được phân lập từ xạ hương và là các chất thơm rất quý.

Các vòng béo, kể cả các vòng ba và bốn, còn là đơn vị cấu hợp của các hệ thống vòng của nhiều hợp chất thiên nhiên, đặc biệt là của các tecpen và steroit.

2.13 Các hệ thống vòng điamantanoit

Hiđrocacbon **adamantan**, $C_{10}H_{16}$ là hợp chất gốc của dãy này. Adamantan có cấu trúc như ở các đơn vị nhỏ nhất của tinh thể kim cương (điamant), vì vậy thuộc vào nhóm các điamantanoit ("tương tự điamant"). Lần đầu tiên adamantan được phân lập từ dầu mỏ (Landa, 1933) và sau đó được điều chế bằng cách đồng phân hóa *endo*-tetrahiđrođixiclopentađien dưới tác dụng của nhôm clorua (Schleyer, 1957) :

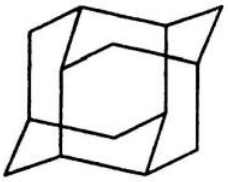


endo-Tetrahiđrođixiclopentađien Adamantan

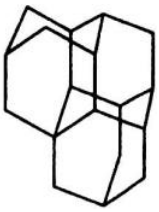
Adamantan là tinh thể không màu, có mùi campho, thăng hoa ngay ở nhiệt độ phòng (t_{nc} 270°C). Về cấu dạng, bốn vòng sáu của adamantan đều ở cấu dạng ghế. Phân tử có cấu trúc rất đối xứng, khiến cho nó có dạng gần với dạng khối cầu. Do đó adamantan có nhiệt độ nóng chảy khá cao và rất bền vững về mặt hóa học.

Về sau người ta đã tổng hợp được một đồng phân của adamantan, là tuyttan. Hiđrocacbon này cũng cấu tạo bởi bốn vòng xiclohexan, song các vòng này đều ở dạng thuyền.

Người ta cũng tổng hợp được một hiđrocacbon tương tự với adamantan là congretxan. Cấu trúc của chất này tương ứng với một phần cắt lớn hơn của tinh thể kim cương. Một hiđrocacbon khác, chất triamantan, cũng đã được tổng hợp.

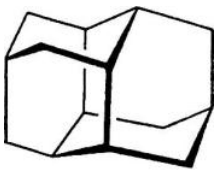


Congretxan



Triamantan

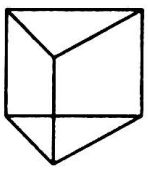
Điamantan là hợp chất kết tinh không màu (t_{nc} 237°C). Sự phân bố không gian các nguyên tử cacbon của điamantan tương ứng với phần tử mạng lưới tinh thể của kim cương.



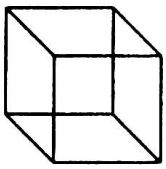
Điamantan

2.14 Các hệ thống nhiều vòng nhỏ

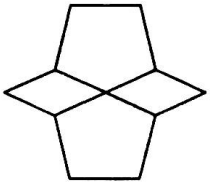
Nhờ dựa vào các phản ứng đặc biệt, nhất là các phản ứng quang hóa, người ta đã tổng hợp được nhiều hệ thống vòng nhỏ như prisman, cuban, tuyttan, propelan, fenestran (từ tiếng La tinh fenestra là cửa sổ) và nhiều hợp chất khác nữa.



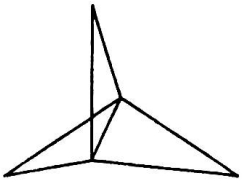
Prisman



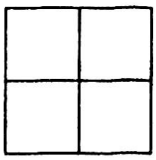
Cuban



Tuyttan

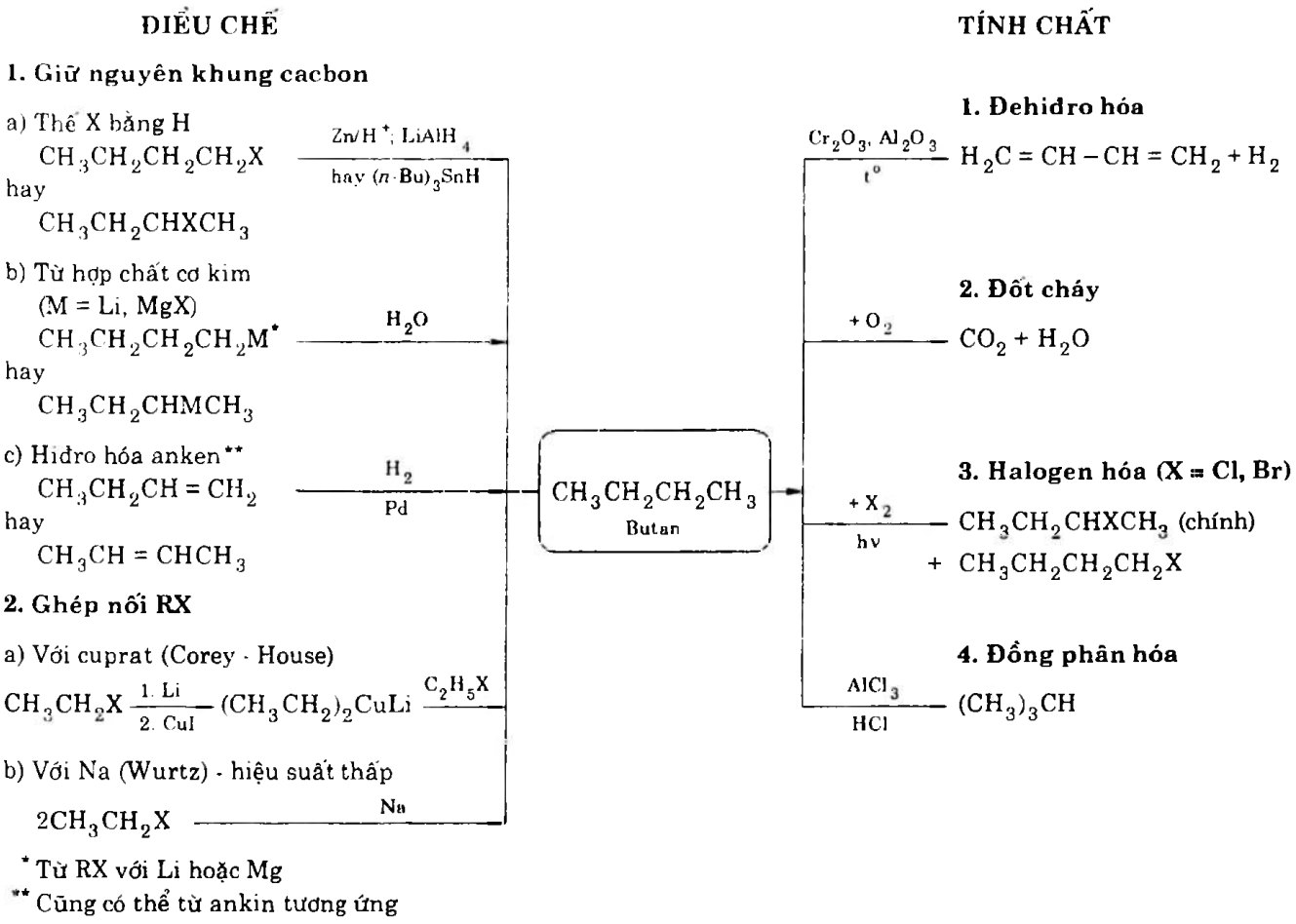


Propelan



Fenestran

TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC ANKAN



* Từ RX với Li hoặc Mg

** Cũng có thể từ ankin tương ứng

Chương 3

HIĐROCACBON KHÔNG NO (ANKEN VÀ ANKIN)

Hiđrocacbon không no (còn gọi hiđrocacbon không bão hòa) là những hiđrocacbon có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba hoặc cả hai loại liên kết đó trong phân tử. Liên kết đôi và liên kết ba được gọi chung là liên kết bội. Những hiđrocacbon không no có thể ở dạng mạch hở (aliphatic hay axiclic) hay mạch vòng (alixiclic).

Người ta phân biệt : Các hiđrocacbon mạch hở không no có một liên kết đôi (được gọi là monoanken hay anken), có nhiều liên kết đôi (polianken hay polien), có một liên kết ba (monoankin hay ankin), có nhiều liên kết ba (poliankin hay poliin), có đồng thời cả liên kết đôi và liên kết ba (ankenin) v.v...

Trong tên gọi của hiđrocacbon không no ở dạng vòng người ta thêm đầu ngữ xiclo, thí dụ : xicloanken, xicloankin, v.v...

A. ANKEN

Anken là những hiđrocacbon không no mà trong phân tử có chứa một liên kết đôi cacbon-cacbon. Anken còn được gọi là olefin, xuất phát từ tiếng Anh *olefiant gas*, có nghĩa là *"khí sinh dầu"*[*)]. Thuật ngữ này hình thành rất sớm khi các nhà hóa học nhận thấy các dẫn xuất của anken xuất hiện ở dạng dầu.

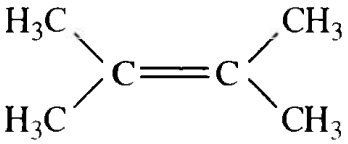
Công thức chung dãy đồng đẳng các anken mạch hở là C_nH_{2n} ($n \geq 2$) tương tự công thức chung của xicloankan (C_nH_{2n} ; $n \geq 3$).

3.1 Cấu trúc của anken

Cấu trúc của etilen đã được mô tả ở mục 1.5.4. Các anken khác có cấu trúc tương tự. Hai nguyên tử cacbon mang liên kết đôi của anken ở trạng thái lai hóa sp^2. Liên kết σ giữa hai cacbon được tạo thành nhờ sự xen phủ trục của hai obitan lai hóa sp^2. Mỗi nguyên tử cacbon còn lại một obitan p không lai hóa, chúng xen phủ bên để tạo thành obitan phân tử liên kết π. Hai electron trong obitan này tạo nên liên kết thứ hai giữa các nguyên tử cacbon của liên kết đôi (liên kết π). Hai nguyên tử cacbon mang liên kết đôi và bốn nguyên tử liên kết trực tiếp với chúng, cùng nằm trên một mặt phẳng gọi là *mặt phẳng phân tử*. Mặt phẳng chứa obitan π thẳng góc với mặt phẳng phân tử được gọi là *mặt phẳng* π.

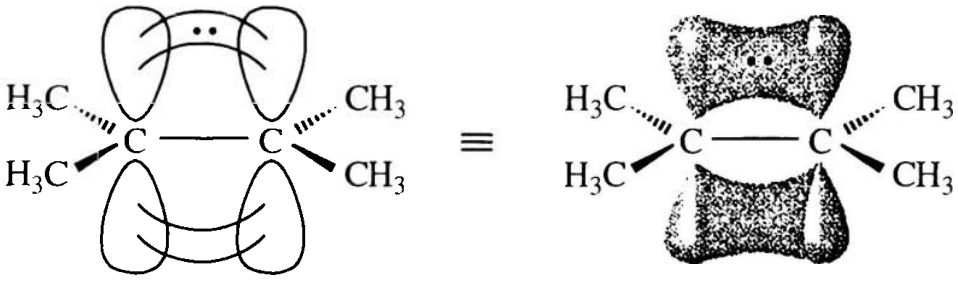
---

*) *Các anken có khối lượng phân tử thấp ở thể khí khi phản ứng với clo hoặc brom cho các sản phẩm ở dạng dầu.*



Sáu nguyên tử cacbon trong phân tử
ở trên cùng một mặt phẳng.

Do sự xen phủ theo cả hai phía, obitan π này gồm hai phần ở phía trên và phía dưới mặt phẳng phân tử (xem hình 3.1).



Các obitan p xen phủ tạo thành liên kết π

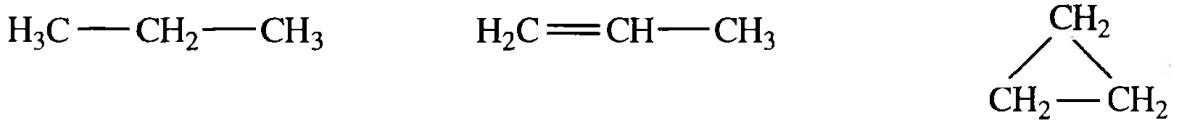
Hình 3.1 Liên kết π trong etilen được hình thành do sự xen phủ của các obitan p không lai hóa ở các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2

3.2 Các yếu tố không bão hòa

3.2.1 Các yếu tố không bão hòa trong hiđrocacbon

Anken được gọi là *không bão hòa* vì chúng phản ứng với hiđro khi có mặt chất xúc tác. Sản phẩm ankan được gọi là *bão hòa* (no) vì nó không phản ứng thêm nữa với hiđro. Liên kết pi của anken (hoặc ankin) hoặc vòng của hợp chất vòng đều làm giảm số nguyên tử hiđro trong công thức phân tử.

Cấu trúc đặc biệt này được gọi là các *yếu tố không bão hòa*. Mỗi yếu tố không bão hòa tương ứng với hai nguyên tử hiđro ít hơn trong "công thức bão hòa".



Propan, C_3H_8
bão hòa

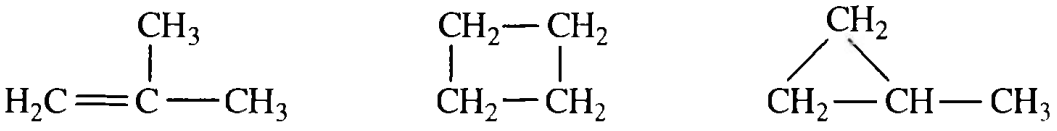
Propen, C_3H_6
một yếu tố không bão hòa

Xiclopropan, C_3H_6
một yếu tố không bão hòa

Chúng ta hãy xét công thức C_4H_8. Ankan bão hòa có công thức C_nH_{2n+2} hoặc C_4H_{10}. Công thức C_4H_8 mất hai hiđro, vì vậy nó có một yếu tố không bão hòa, yếu tố này sẽ ứng với hoặc là liên kết pi hoặc vòng. Công thức C_4H_8 có 5 đồng phân cấu trúc là :

But-1-en

But-2-en



Isobutilen

Xiclobutan

Metylxiclopropan

Một cách đơn giản có thể xem số yếu tố không bão hòa bằng nửa số hiđro mất đi so với hợp chất bão hòa. Cách tính toán đơn giản này cho phép chúng ta xem xét các cấu trúc có thể có một cách nhanh chóng.

Ngoài ra, người ta cũng có thể tính số yếu tố không bão hòa bằng công thức A :

$$A = \frac{2C + 2 - H}{2}$$

trong đó : C là số nguyên tử cacbon ; H là số nguyên tử hiđro.

3.2.2 Các yếu tố không bão hòa với các dị tử

Các dị tử là các nguyên tử khác với cacbon và hiđro. Nguyên tắc tính các yếu tố không bão hòa trong hiđrocacbon có thể dùng để tính cho các dị tử. Chúng ta hãy xem việc thêm dị tử ảnh hưởng như thế nào đến số nguyên tử hiđro trong công thức.

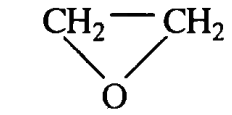
– **Các halogen.** Halogen thế nguyên tử hiđro trong công thức phân tử, vì vậy có thể coi *halogen là tương đương hiđro*. Thí dụ, công thức C_2H_6 là bão hòa vì vậy $C_2H_4F_2$ cũng bão hòa. C_4H_8 có một yếu tố không bão hòa và $C_4H_5Br_3$ cũng có một yếu tố không bão hòa.

$CH_3—CHF_2$	$CH_3—CH=CH—CBr_3$	$CH_2(—CBr_2)—CH_2—CHBr$
$C_2H_4F_2$	$C_4H_5Br_3$	$C_4H_5Br_3$
Bão hoà	Một yếu tố không bão hoà	Một yếu tố không bão hoà

– **Oxi.** Khi thêm nguyên tử oxi vào mạch thì số nguyên tử hiđro hoặc cacbon đều không bị thay đổi, vì vậy khi tính yếu tố không bão hòa người ta *không để ý đến số nguyên tử oxi*. Thí dụ :

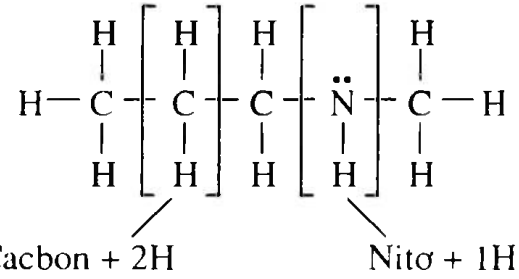
$CH_3 - CH_3$ $\qquad$ $CH_3 - O - CH_3$

C_2H_6 - bão hòa $\qquad$ C_2H_6O - bão hòa

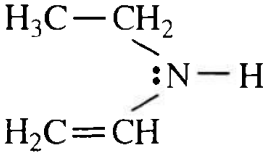
$CH_3—C(=O)—H$ hoặc 

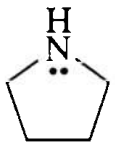
$C_2H_4O_2$ - một yếu tố không bão hoà

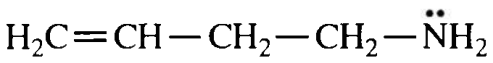
– **Nitơ.** Nguyên tử nitơ có thể thay thế nguyên tử cacbon trong mạch, nhưng nitơ hóa trị ba, nó chỉ có thể liên kết với một nguyên tử hiđro, trong khi đó cacbon liên kết với hai nguyên tử hiđro. Vì vậy khi tính yếu tố không bão hòa, *nitơ được coi bằng nửa nguyên tử cacbon.*



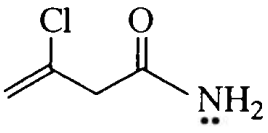
Công thức C_4H_9N giống như công thức có 4,5 C, ứng với công thức bão hòa là $C_{4,5}H_{9+2}$. Như vậy, công thức C_4H_9N có một yếu tố không bão hòa vì nó thiếu hai H so với công thức bão hòa. Có thể có ba công thức cấu trúc sau :



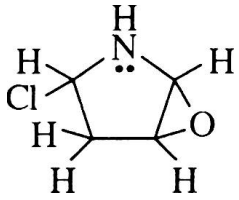




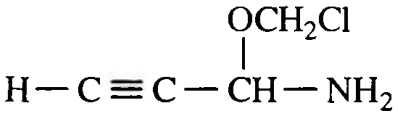
Như vậy, khi biết được các yếu tố không bão hòa ta có thể vẽ được đầy đủ công thức cấu trúc của phân tử, và nhớ rằng liên kết đôi ứng với một yếu tố không bão hòa, liên kết ba ứng với hai yếu tố không bão hòa, một vòng kín ứng với một yếu tố không bão hòa. Nếu một công thức có hai yếu tố không bão hòa thì tối thiểu ta có bốn loại cấu trúc sau : hai liên kết đôi, hai vòng, một liên kết ba, một liên kết đôi và một vòng. Thí dụ trong công thức C_4H_6NOCl có hai yếu tố không bão hòa ta có thể có bốn loại hợp chất sau :



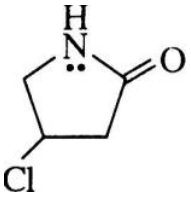
Hai liên kết đôi



Hai vòng



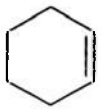
Một liên kết ba



Một vòng và một liên kết đôi

3.3 Danh pháp và đồng phân

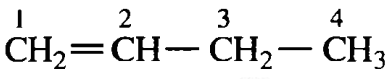
Các anken đơn giản được gọi tên giống như ankan, khi thay hậu tố (đuôi) *-an* thành hậu tố *-en*. Thí dụ "etan" thành "eten", "propan" thành "propen" và "xiclohexan" thành "xiclohexen".



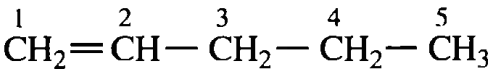
	$CH_2 = CH_2$	$CH_2 = CH - CH_3$	
Tên IUPAC	eten	propen	xiclohexen
Tên thông thường	etilen	propilen	

Khi mạch có nhiều hơn ba nguyên tử cacbon thì phải đánh số vị trí của nối đôi. Việc đánh số được tiến hành sao cho nối đôi có thể bắt đầu từ nguyên tử cacbon có số thứ tự thấp hơn (hoặc thấp nhất). Trong xicloanken việc đánh số được bắt đầu từ vị trí nối đôi và đi qua nối đôi.

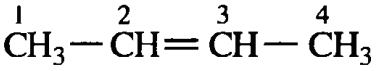
Thí dụ :



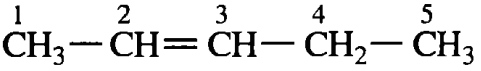
But-1-en*)



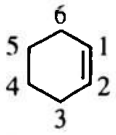
Pent-1-en



But-2-en

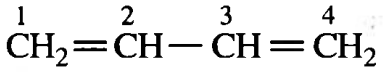


Pent-2-en

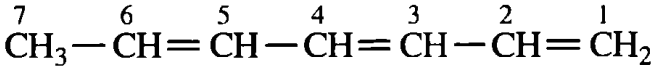


Xiclohexen

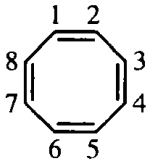
Hợp chất có hai liên kết đôi được gọi là *đien*. *Trien* là hợp chất có ba liên kết đôi, *tetraen* có bốn liên kết đôi. Cách đánh số cũng như trong trường hợp một liên kết đôi.



Buta-1,3-đien

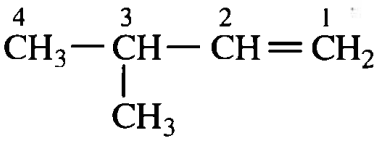


Hepta-1,3,5-trien

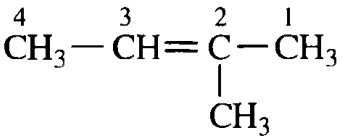


Xicloocta-1,3,5,7-tetraen

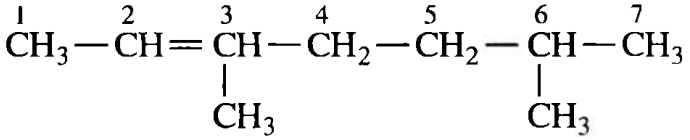
Khi có nhóm ankyl gắn vào mạch chính thì trước tên nhóm cần có locant chỉ vị trí, thí dụ :



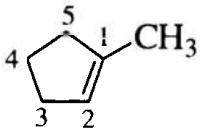
3-Metylbut-1-en



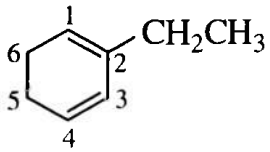
2-Metylbut-2-en



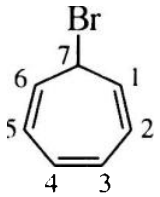
3,6-Đimetylhept-2-en



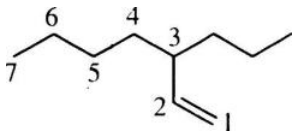
1-Metylxiclopenten



2-Etylxiclohexa-1,3-đien



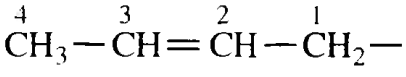
7-Bromxiclohepta-1,3,5-trien



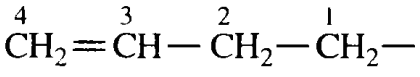
3-Propylhept-1-en

*) *Các chỉ số về vị trí ("locant") gần đây đã được IUPAC quy định cần được đặt ngay trước bộ phận có liên quan của tên gốc hợp chất hữu cơ.*

Nếu tách một hiđro ra khỏi anken ta có nhóm ankenyl, tên gọi của chúng được hình thành bằng cách chắp thêm đuôi *-yl* vào tên của anken tương ứng, nhưng số thứ tự thì phải đánh từ đầu nguyên tử cacbon có hóa trị tự do. Thí dụ :

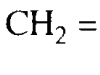


But-2-en-1-yl

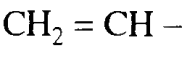


But-3-en-1-yl

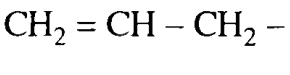
Tuy nhiên, một số nhóm ankenyl có tên gọi thông thường như vinyl, alyl, metylen, phenyl. Nhóm phenyl (Ph) khác với các nhóm khác vì nó là hợp chất thơm (xem chương 4), không có các phản ứng điển hình của anken.



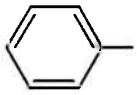
Metylen
(metyliđen)



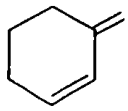
Vinyl
(etenyl)



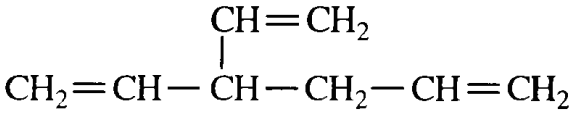
Alyl
(prop-2-en-1-yl)



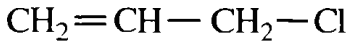
Phenyl (Ph)



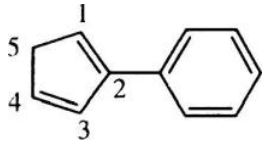
3-Metylenxiclohexen



3-Vinylhexa-1,5-đien

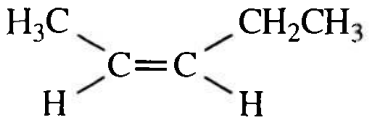


Alyl clorua
3-Cloprop-1-en

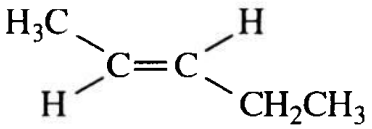


2-Phenylxiclopenta-1,3-đien

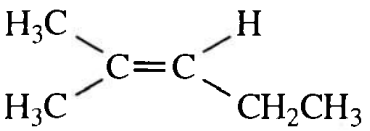
Không phải tất cả các anken đều có đồng phân hình học. Nếu một cacbon của liên kết đôi nối với hai nhóm thế giống nhau thì phân tử không có dạng *cis* và *trans*. Các anken sau đây, một số có đồng phân *cis* - *trans* còn một số không có đồng phân :



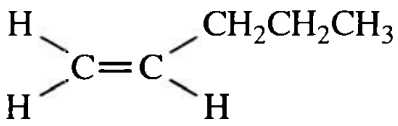
cis-Pent-2-en



trans-Pent-2-en



2-Metylpent-2-en

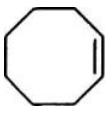


Pent-1-en

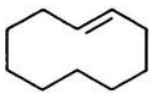
(không có đồng phân *cis* - *trans*)

trans - Xicloanken không bền trừ trường hợp vòng đủ rộng (tối thiểu có tám cacbon) thích nghi cho nối đôi *trans* (xem mục 3.4.4). Vì vậy hầu hết các xicloanken được coi như ở dạng *cis* trừ một số xicloanken vòng lớn có dạng *trans*.

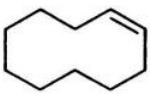
Xiclohexen



Xicloocten



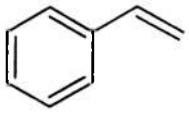
trans-xiclođexen



cis-xiclođexen

Các nguyên tử hiđro nối trực tiếp với các nguyên tử cacbon của nối đôi thường được gọi là hiđro *vinylic*.

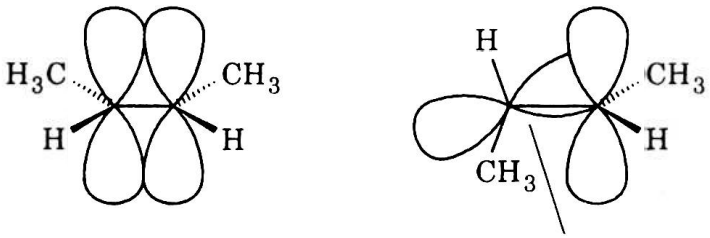
Một số anken có tên thường như sau : ngoài etilen và propilen, còn có α-butilen, β-butilen, isobutilen và stiren.

	Tên thường	Tên IUPAC
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$	α-Butilen	But-1-en
$CH_3 - CH = CH - CH_3$	β-Butilen	But-2-en
$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2$	Isobutilen	2-Metylpropen
	Stiren	Etenylbenzen

Số lượng đồng phân của anken lớn hơn so với của ankan tương ứng. Ngoài hiện tượng đồng phân về mạch cacbon, ở các anken còn xuất hiện đồng phân do khác nhau về vị trí của nối đôi trong mạch, cũng như về sự phân bố không gian khác nhau của các nhóm thế xung quanh nối đôi. Sự phân bố khác nhau này dẫn tới xuất hiện các *đồng phân hình học* (đồng phân *cis-trans*).

Đồng phân hình học

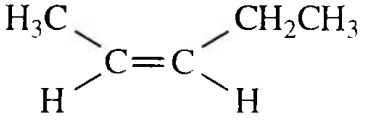
Bởi vì hai obitan p tạo liên kết π phải song song với nhau để đạt được sự xen phủ cực đại, do đó khác với liên kết đơn cacbon - cacbon các liên kết đôi cacbon - cacbon không còn khả năng quay tự do ; nếu liên kết đôi quay tự do, thì hai obitan p không còn xen phủ được nữa và liên kết π sẽ bị đứt (hình 3.2).



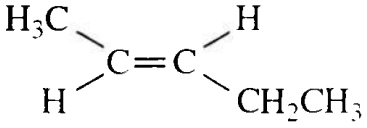
Đồng phân *cis* Liên kết π bị đứt

Hình 3.2 Sự quay quanh liên kết đôi cacbon – cacbon làm đứt liên kết π

Do liên kết đôi cacbon – cacbon không quay được, nên pent-2-en chẳng hạn có thể tồn tại ở hai dạng riêng biệt : hai nguyên tử hiđro có thể ở cùng phía hoặc khác phía của liên kết đôi. Đồng phân với hai nhóm thế giống nhau ở cùng phía của liên kết đôi được gọi là đồng phân *cis* còn đồng phân với các nhóm thế giống nhau ở khác phía của liên kết đôi được gọi là đồng phân *trans*.



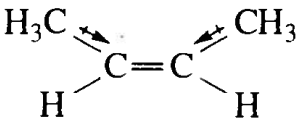
cis-Pent-2-en



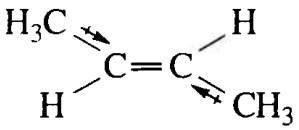
trans-Pent-2-en

Đôi đồng phân *cis*-pent-2-en và *trans*-pent-2-en được gọi là các *đồng phân cis-trans* hay *đồng phân hình học*. Chúng có cùng công thức cấu tạo, nhưng khác nhau về sự phân bố không gian của các nguyên tử, tức là khác nhau về cấu hình.

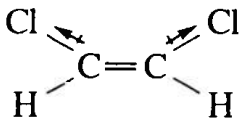
Bởi vì các liên kết đôi không quay tự do được, các đồng phân *cis* và *trans* không thể chuyển hóa qua lại (ngoại trừ ở điều kiện khắc nghiệt) và như vậy chúng có thể được tách riêng khỏi nhau. Các đồng phân là những hợp chất khác nhau, với sự khác biệt về tính chất vật lí, như nhiệt độ sôi, momen lưỡng cực. Cũng cần thấy rằng *trans*-but-2-en và *trans*-1,2-đicloeten đều có momen lưỡng cực (μ) bằng không, bởi vì chúng đều là những phân tử đối xứng.



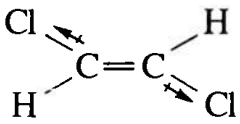
cis-But-2-en
$t_s = 3,7^oC$
$\mu = 0,33D$



trans-But-2-en
$t_s = 0,9^oC$
$\mu = 0$

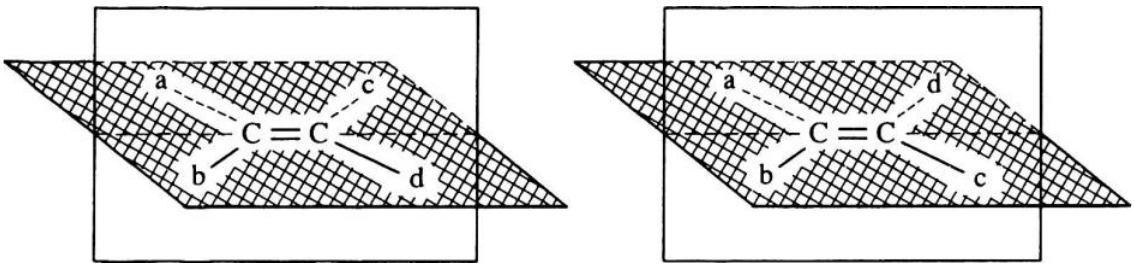


cis-1,2-Đicloeten
$t_s = 60,3^oC$
$\mu = 2,95D$



trans-1,2-Đicloeten
$t_s = 47,5^oC$
$\mu = 0$

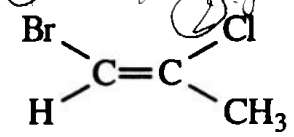
Đối với những hợp chất kiểu abC = Cab thì vấn đề gọi tên là đơn giản, nhưng ở các hợp chất kiểu abC = Ccd thì việc gọi tên theo hệ *cis* - *trans* có khó khăn. Do đó, người ta phải dùng hệ danh pháp *Z* - *E* hiện đại và tổng quát hơn. Theo hệ *Z* - *E*, nếu hai nhóm có độ hơn cấp cao hơn ở hai nguyên tử C_{sp^2} mà ở cùng một phía đối với liên kết đôi thì đồng phân đó có cấu hình *Z* (từ tiếng Đức Zusammen có nghĩa là "cùng") ; trái lại nếu chúng ở khác phía, ta có cấu hình *E* (từ tiếng Đức Entgegen có nghĩa là "đối", "ngược"), và như vậy nếu **a** có độ hơn cấp cao hơn **b** và **c** có độ hơn cấp cao hơn **d**, thì ta có :



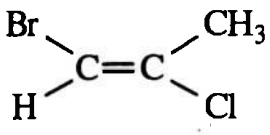
Z *E*

Cơ sở để xác định độ hơn cấp tương đối của hai nhóm thế ở mỗi một C_{sp^2} của liên kết đôi là số thứ tự nguyên tử trong bảng tuần hoàn các nguyên tố. Thí dụ để gọi tên các đồng phân của 1-brom-2-clopropen, một C_{sp^2} nối với brom và H, số thứ tự nguyên tử của brom là 35, lớn hơn số thứ tự nguyên tử của hiđro là 1, vì thế brom có độ hơn cấp cao hơn. Nguyên tử C_{sp^2} khác nối với clo và cacbon (nghĩa là trong nhóm CH_3 chỉ xét đến C chứ

không xét các nguyên tử H), clo có số thứ tự nguyên tử là 9 lớn hơn số thứ tự nguyên tử của cacbon là 6, do đó clo có độ hơn cấp cao hơn. Đồng phân bên trái, các nhóm có độ hơn cấp cao hơn (Br và Cl) ở cùng một phía của liên kết đôi, nó có cấu hình *Z*, còn đồng phân bên phải, các nhóm có độ hơn cấp cao hơn ở vào các phía đối nhau của liên kết đôi, nó có cấu hình *E*.



(Z)-1-Brom-2-clo-propen



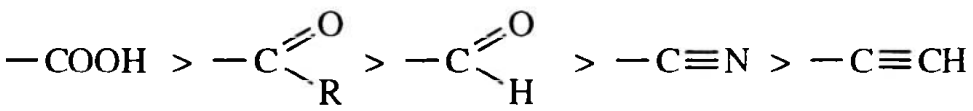
(E)-1-Brom-2-clo-propen

Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về độ hơn cấp dựa vào số thứ tự nguyên tử của nguyên tử nối trực tiếp với C_{sp^2} :

$$I > S > O > N > {}^{13}C > {}^{12}C > Li > T > D > H$$

Theo quy tắc Can - Ingon - Preloc*), có quy ước là những nguyên tử tham gia liên kết đôi hoặc liên kết ba thì nguyên tử này được coi như đã liên kết với hai hoặc ba nguyên tử kia. Thí dụ :

Vậy ta có thứ tự độ hơn cấp :



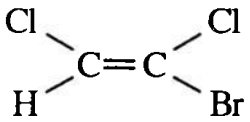
*) *Ba nhà hóa học : R.S. Cahn (Vương quốc Anh), C.K. Ingold (Vương quốc Anh) và V. Prelog (Thuỵ Sĩ) là đồng tác giả công trình nghiên cứu về danh pháp cấu hình.*

Trong bảng 3.1 dẫn ra một số nguyên tử và nhóm nguyên tử theo thứ tự tăng dần độ hơn cấp.

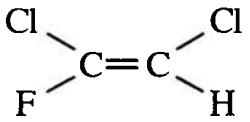
Bảng 3.1 Một số nguyên tử và nhóm xếp theo thứ tự tăng dần độ hơn cấp

1. H	10. $CH = CH_2$	19. CO_2R	28. OCOR
2. D	11. $C(CH_3)_3$	20. NH_2	29. F
3. CH_3	12. $C \equiv CH$	21. $NHCH_3$	30. SH
4. CH_2CH_3	13. C_6H_5	22. $N(CH_3)_2$	31. SR
5. $CH_2(CH_2)_nCH_3$	14. CH_2OH	23. NO	32. SOR
6. $CH_2 - CH = CH_2$	15. CH = O	24. NO_2	33. SO_2R
7. $CH_2 - C \equiv CH$	16. COR	25. OH	34. Cl
8. $CH_2C_6H_5$	17. $CONH_2$	26. OCH_3	35. Br
9. $CH(CH_3)_2$	18. CO_2H	27. OC_6H_5	36. I

Khi dùng hệ danh pháp *Z* - *E* ta cũng cần chú ý rằng *Z* và *E* không phải luôn luôn trùng với *cis* và *trans*. Chẳng hạn như ta xét hai công thức dưới đây, nếu chỉ xem xét vị trí của các nguyên tử clo thì cả hai đều có cấu hình *cis*, nhưng nếu xét độ hơn cấp : Br > Cl thì công thức bên trái là *E* và công thức bên phải là *Z*.

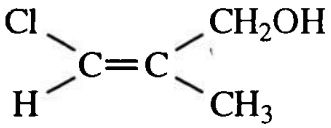


E-
(cis-)



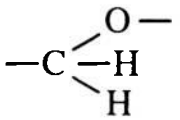
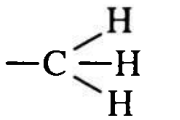
Z-
(cis-)

Nếu các nhóm thế có nguyên tử liên kết trực tiếp với cacbon không no giống nhau, thí dụ :

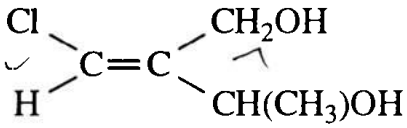


thì lúc ấy phải tính đến các nguyên tử gắn trực tiếp với nguyên tử giống nhau đó, ở đây là H và O trong nhóm – CH_2OH và các H trong – CH_3.

Ta có :

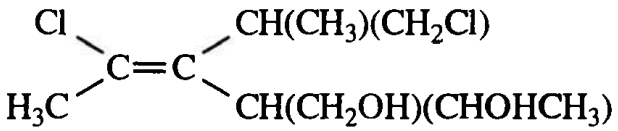
 hoặc C (O, H, H) và  hoặc C (H, H, H)

Chú ý rằng trong dấu ngoặc phải viết theo thứ tự giảm dần độ hơn cấp, vì vậy ta thấy ngay O > H cho nên $CH_2OH > CH_3$ và phía trái của nối đôi Cl > H, nên công thức có cấu hình *Z*. Còn đối với trường hợp



nhóm phía trên bên phải được viết C (O, H, H) nhóm phía dưới là C (O, C, H), vậy C (O, C, H) có độ hơn cấp lớn hơn C (O, H, H) nên công thức có cấu hình *E*.

Với các nhóm thế phân nhánh ta cũng xét tương tự như vậy. Thí dụ :



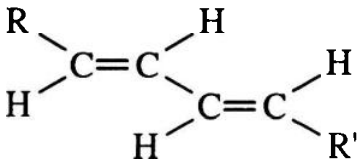
Hai nhóm thế ở bên phải nối đôi đều có dạng C (C, C, H) vì vậy phải xét tiếp các cacbon trong ngoặc. Ba phân nhóm phía trên được viết C (Cl, H, H) > C (H, H, H) > H. Tương tự như thế, các phân nhóm dưới là C (O, C, H) > C (O, H, H) > H. So sánh thành phần đầu tiên của hai phân nhóm ta có C (Cl, H, H) > C (O, C, H), nghĩa là phân nhóm trên lớn hơn phân nhóm dưới và phía bên trái của nối đôi Cl > CH_3 nên công thức có cấu hình *Z*.

Như vậy, nếu hai nguyên tử gắn trực tiếp vào nối đôi cùng là cacbon ta có thứ tự :

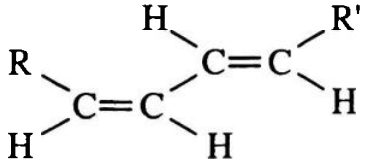
$$CH_2Cl > CH_2OH > CH_2CH_3 > CH_2 - H$$

$$CH_2CH_2Cl > CH_2CH_2OH > CH_2CH_2CH_3.$$

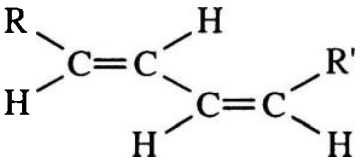
Đối với các phân tử có chứa không phải một mà hai hoặc nhiều hơn các liên kết đôi liên hợp hoặc cách xa, số đồng phân hình học sẽ tăng lên. Thí dụ đối với đien liên hợp kiểu RCH = CHCH = CHR' có thể có bốn đồng phân hình học :



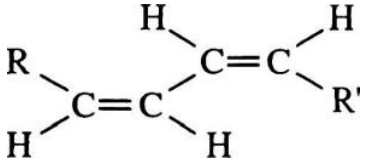
trans - trans (E - E)



cis - trans (Z - E)



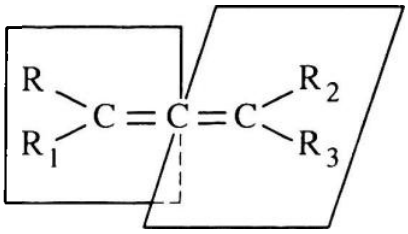
trans - cis (E - Z)



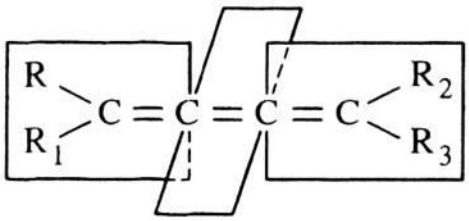
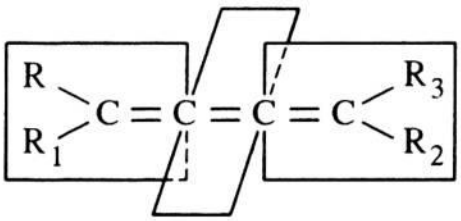
cis - cis (Z - Z)

Nếu R = R', số đồng phân giảm xuống còn ba, bởi vì khi đó các đồng phân *cis - trans* và *trans - cis* là giống nhau.

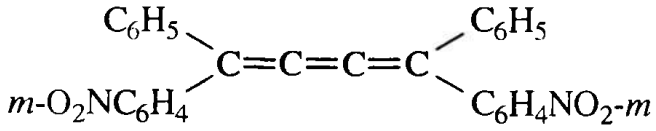
Các alen (x. thêm 3.10) không có đồng phân hình học kiểu *cis - trans* (*Z - E*), bởi vì các nhóm thế ở liên kết đôi trong alen nằm trong các mặt phẳng khác nhau.



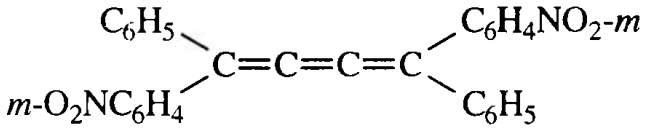
Nhưng các cumulen với số lẻ liên kết đôi lại có đồng phân *cis - trans*, bởi vì các nhóm thế ở đầu mạch ở trong cùng một mặt phẳng.

Thực vậy, năm 1959 người ta đã điều chế được các đồng phân hình học của 1,4-đi(*m* -nitrophenyl)-1,4-diphenylbuta-1,2,3-trien (R. Kuhn và cộng sự)

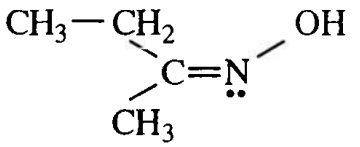


Đồng phân *cis*

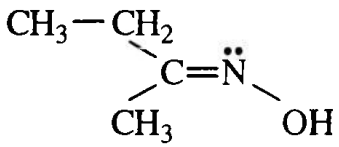


Đồng phân *trans*

Hệ danh pháp *Z* - *E* còn được dùng đối với các hợp chất có liên kết đôi C = N hay N=N, nó ưu việt hơn danh pháp *syn* - *anti*, thường được dùng cho các đồng phân loại này. Khi nguyên tử mang liên kết đôi không có hai nhóm thế (như trong oxim) thì cặp electron tự do được xem là có số thứ tự nguyên tử bằng 0. Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về việc áp dụng danh pháp *Z* - *E* cho các hợp chất azo- hay oxim :

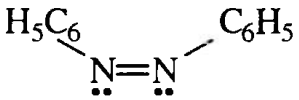


(Z) -

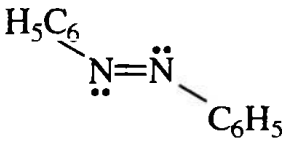


(E) -

Butanonoxim



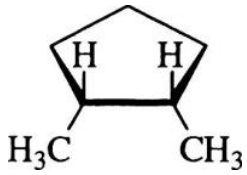
(Z) -



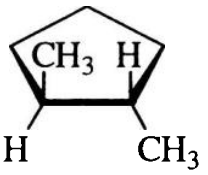
(E) -

Azobenzen

Không phải chỉ ở các anken mới tồn tại các đồng phân *cis* và *trans*, mà ở các hợp chất vòng béo cũng có các đồng phân như vậy. Ở đồng phân *cis*, các nhóm thế giống nhau ở cùng phía của mặt phẳng cứng nhắc của vòng, còn ở đồng phân *trans*, hai nhóm thế giống nhau lại ở hai phía đối nhau.



cis-1,2-Đimetylxiclopentan



trans-1,2-Đimetylxiclopentan

3.4 Tính bền của anken

Khi điều chế anken, ta thường nhận được sản phẩm chính là anken bền nhất. Có nhiều phản ứng cũng tạo điều kiện để các nối đôi chuyển vị thành đồng phân bền hơn. Do đó chúng ta cần biết tính bền của anken phụ thuộc vào cấu tạo của chúng như thế nào. Tính

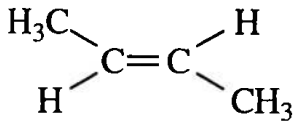
bền có thể so sánh bằng sự chuyển hóa các hợp chất khác nhau thành sản phẩm chung (giống nhau) và so sánh lượng nhiệt thoát ra. Có thể đo thiêu nhiệt của phản ứng chuyển anken thành CO_2 và H_2O, nhưng thiêu nhiệt thường rất lớn (tới vài trăm kcal/mol) nên đo sự khác nhau nhỏ của những con số lớn là khó khăn. Vì vậy năng lượng của anken thường được so sánh bằng số đo của nhiệt hiđro hóa : đó là nhiệt thoát ra (ΔH^o) khi hiđro hóa xúc tác.

3.4.1 Nhiệt hiđro hóa

Khi xử lý anken với hiđro có mặt xúc tác platin thì hiđro cộng vào nối đôi chuyển anken thành ankan. Quá trình hiđro hóa là phát nhiệt nhẹ, thoát ra khoảng 20 đến 30 kcal (80 đến 120 kJ) nhiệt trên một mol hiđro tiêu thụ. Chúng ta hãy xét trường hợp but-1-en và *trans*-but-2-en :

$$H_2C=CHCH_2CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad ; \quad \Delta H^o = -30{,}3 \text{ kcal/mol}$$

But-1-en (một nhóm thế) — Butan — (−127 kJ/mol)

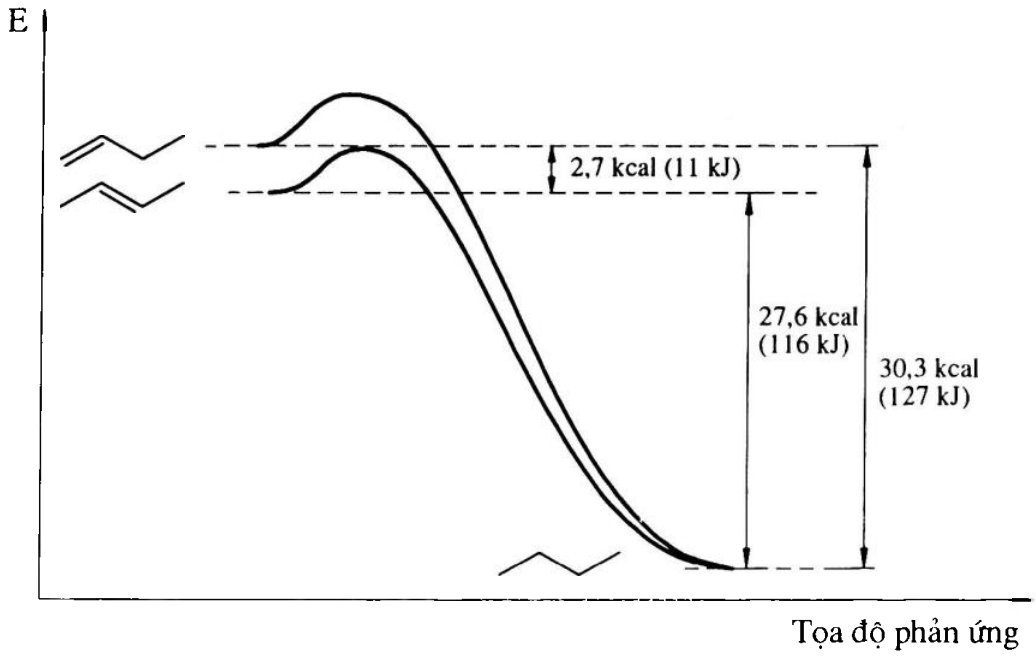


$$+ H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad ; \Delta H^o = -27{,}6 \text{ kcal/mol}$$

(− 116 kJ/mol)

trans-But-2-en (hai nhóm thế) — Butan

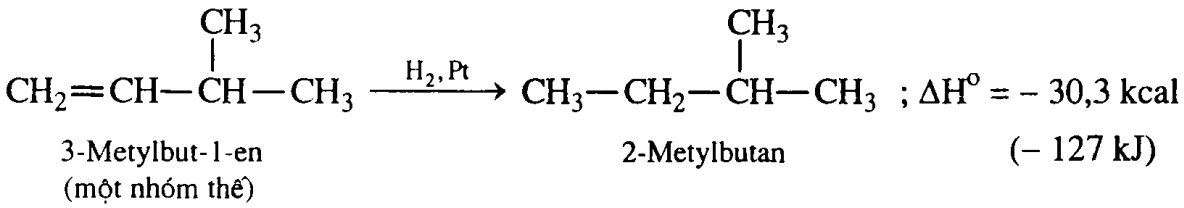
Có thể biểu diễn nhiệt hiđro hóa dựa trên giản đồ thế năng (hình 3.3). Sự khác nhau về độ bền của but-1-en và *trans*-but-2-en là sự khác nhau về nhiệt hiđro hóa của chúng, *trans*-but-2-en bền hơn but-1-en là 2,7 kcal/mol (11 kJ/mol).



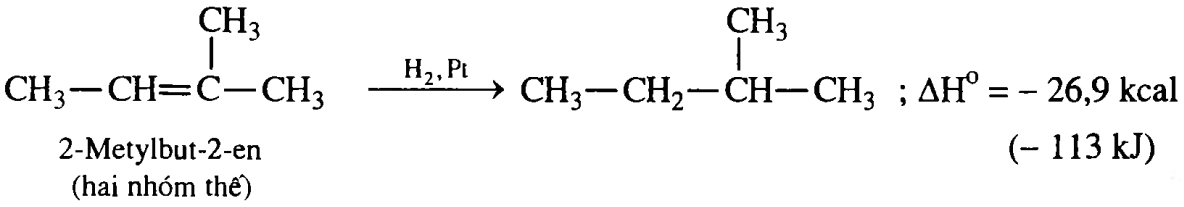
Hình 3.3 *trans*-But-2-en bền hơn but-1-en 2,7 kcal/mol (11 kJ/mol)

3.4.2 Hiệu ứng nhóm thế

Tính bền khác nhau 2,7 kcal/mol (11 kJ/mol) là điển hình cho anken một nhóm thế (but-1-en) và *trans*-anken hai nhóm thế (*trans*-but-2-en). Bây giờ ta xem sự khác nhau giữa một nhóm thế của nối đôi là 3-metylbut-1-en và ba nhóm thế là 2-metyl-but-2-en. Anken ba nhóm thế bền hơn anken một nhóm thế là 3,4 kcal/mol (14 kJ/mol).

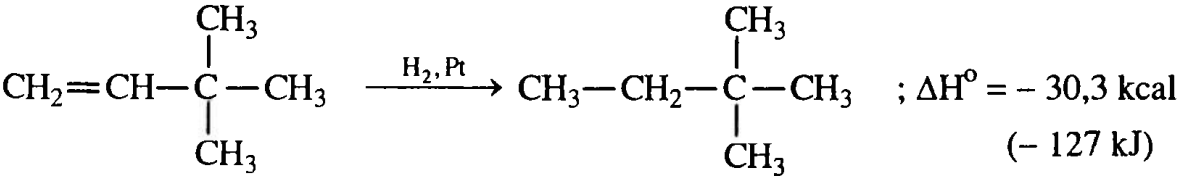


3-Metylbut-1-en (một nhóm thế) — 2-Metylbutan — ; ΔH^o = – 30,3 kcal (– 127 kJ)



2-Metylbut-2-en (hai nhóm thế) — ; ΔH^o = – 26,9 kcal (– 113 kJ)

Chúng ta chỉ mới so sánh nhiệt hiđro hóa các anken mà khi hiđro hóa cho cùng một sản phẩm ankan là 3-metylbut-1-en và 2-metylbut-2-en. Thực tế, hầu hết các anken có kiểu thế tương tự nhau thì sẽ có nhiệt hđro hóa tương đương nhau, thí dụ, 3,3-đimetyl-but-1-en khi hiđro hóa sẽ cho ankan khác với sản phẩm của 3-metylbut-1-en hoặc but-1-en, nhưng cả ba anken một nhóm thế này đều có nhiệt hiđro hóa như nhau bởi vì các ankan sinh ra có năng lượng như nhau :



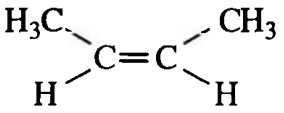
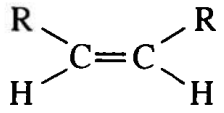
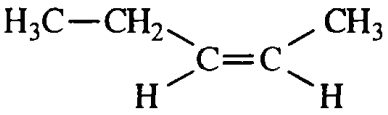
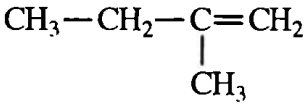
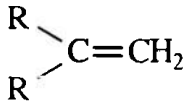
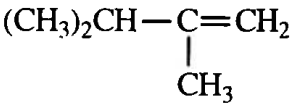
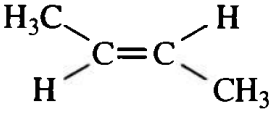
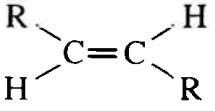
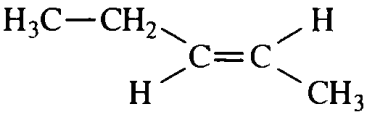
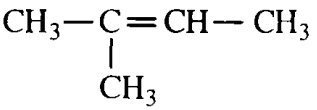
3,3-Đimetylbut-1-en (một nhóm thế) — 2,2-Đimetylbutan — ; ΔH^o = – 30,3 kcal (– 127 kJ)

Thực tế, chúng ta dùng nhiệt hiđro hóa để so sánh tính bền của các anken hoàn toàn khác nhau vì chúng hiđro hóa cho ankan có năng lượng tương đương nhau. Hầu hết ankan mạch hở và xicloankan không có sức căng, có năng lượng tương đương nhau và ta có thể sử dụng sự xấp xỉ này. Trong bảng 3.2 cho ta thấy nhiệt hiđro hóa của các anken với số nhóm thế khác nhau. Các hợp chất được xếp theo thứ tự giảm dần nhiệt hiđro hóa, nói một cách khác, từ nối đôi ít bền nhất đến hợp chất bền nhất. Chú ý rằng, các kiểu nhóm thế tương tự nhau thì có nhiệt hiđro hóa tương đương nhau.

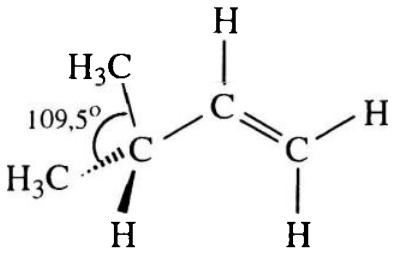
Liên kết đôi bền nhất là liên kết đôi có các nhóm ankyl gắn vào nhiều nhất. Thí dụ sự hiđro hóa etilen (không có nhóm ankyl gắn vào) thoát ra 32,8 kcal/mol, trong khi đó propilen và pent-1-en (mỗi hợp chất có một nhóm thế) thoát ra 30,1 kcal/mol. Liên kết đôi với hai nhóm ankyl cho khoảng 28 kcal/mol. Ba hoặc bốn nhóm ankyl càng bền hóa nối đôi như 2-metylbut-2-en (ba nhóm thế, 26,9 kcal) và 2,3-đimetylbut-2-en (bốn nhóm thế, 26,6 kcal).

Các giá trị trong bảng 3.2 xác nhận quy tắc Zaixep, liên kết đôi càng có nhiều nhóm thế thì càng bền. Nói một cách khác, các nhóm ankyl gắn vào cacbon mang nối đôi làm bền anken.

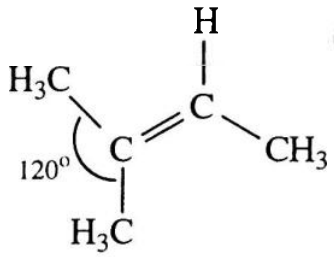
Bảng 3.2 Nhiệt hiđro hóa các anken

Tên gọi	Cấu trúc	Nhiệt hiđro hóa phân tử ($-\Delta H^o$)		Cấu trúc tổng quát
		kcal	kJ	
Eten (etilen)	$H_2C = CH_2$	32,8	137	Không thế
Propen (propilen)	$CH_3 - CH = CH_2$	30,1	126	
But-1-en	$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$	30,3	127	
Pent-1-en	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	30,1	126	Thế một lần
Hex-1-en	$CH_3 - (CH_2)_3CH = CH_2$	30,1	126	$R - CH = CH_2$
3-Metylbut-1-en	$(CH_3)_2CH - CH{=}CH_2$	30,3	127	
3,3-Đimetylbut-1-en	$(CH_3)_3C - CH = CH_2$	30,3	127	
cis-But-2-en		28,6	120	Thế hai lần (*cis*) 
cis-Pent-2-en		28,6	120	
2-Metylpropen (isobutilen)	$(CH_3)_2C = CH_2$	28,0	117	
2-Metylbut-1-en		28,5	119	Thế hai lần (*gem*) 
2,3-Đimetylbut-1-en		28,0	117	
trans-But-2-en		27,6	116	Thế hai lần (*trans*) 
trans-Pent-2-en		27,6	116	
2-Metylbut-2-en		26,9	113	Thế ba lần $R_2C = CHR$
2,3-Đimetylbut-2-en	$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$	26,6	111	Thế bốn lần $R_2C = CR_2$

Hai lý do giải thích hiệu ứng bền hóa của các nhóm ankyl lên nối đôi như sau : Các nhóm ankyl là những nhóm đẩy electron, chúng góp phần làm tăng mật độ electron cho liên kết π*). Hơn nữa, các nhóm thế cồng kềnh như nhóm ankyl càng ở xa, càng tốt. Trong ankan chúng được cách nhau bởi góc tứ diện khoảng 109,5°. Trong anken khoảng cách ấy tăng lên đến 120°. Nói chung các nhóm ankyl được cách nhau tốt nhất khi nối đôi bị thế nhiều nhất. Hiệu ứng không gian này được thể hiện ở hình 3.4 cho hai đồng phân của liên kết đôi (các đồng phân này chỉ khác nhau về vị trí của nối đôi).



3-Metylbut-1-en
(Các nhóm gần nhau)



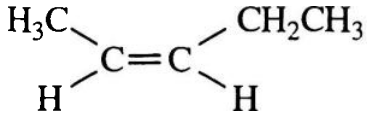
2-Metylbut-2-en
(Các nhóm xa nhau)

Hình 3.4 Vị trí của các nhóm ankyl

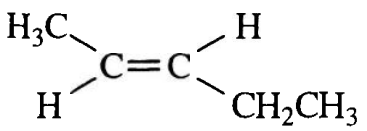
Đồng phân với một nhóm thế thì các nhóm ankyl cách nhau 109,5°, trong khi đó nối đôi có ba nhóm thế thì chúng cách nhau 120°. Một cách giải thích khác là dựa trên sự khác nhau về năng lượng và độ dài liên kết được tạo thành bởi các nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 và sp^2. Liên kết σ $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ bền hơn liên kết σ $C_{sp^3} - C_{sp^3}$. Liên kết σ $H_3C - C$ trong propen (1,505 Å) ngắn hơn liên kết C – C trong propan 0,03 Å. Như vậy, độ bền của liên kết σ $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ lớn hơn độ bền của liên kết σ $C_{sp^3} - C_{sp^3}$. Trong 2-metylbut-2-en có ba liên kết σ $C_{sp^2} - C_{sp^3}$, còn trong 3-metylbut-1-en chỉ có một liên kết σ $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ nên 2-metylbut-2- en bền hơn.

3.4.3 Sự khác nhau về năng lượng của đồng phân *cis* - *trans*

Nhiệt hiđro hóa trong bảng 3.2 cho thấy rằng đồng phân *trans* là bền hơn đồng phân *cis* tương ứng. Điều này là hợp lý vì các nhóm thế ankyl ở đồng phân *trans* cách xa nhau hơn so với đồng phân *cis* và ít bị đẩy nhau. Tính bền lớn hơn của đồng phân *trans* được thấy rõ trong hợp chất pent-2-en, trong đó giữa *cis* và *trans* khác nhau 1 kcal (4 kJ).



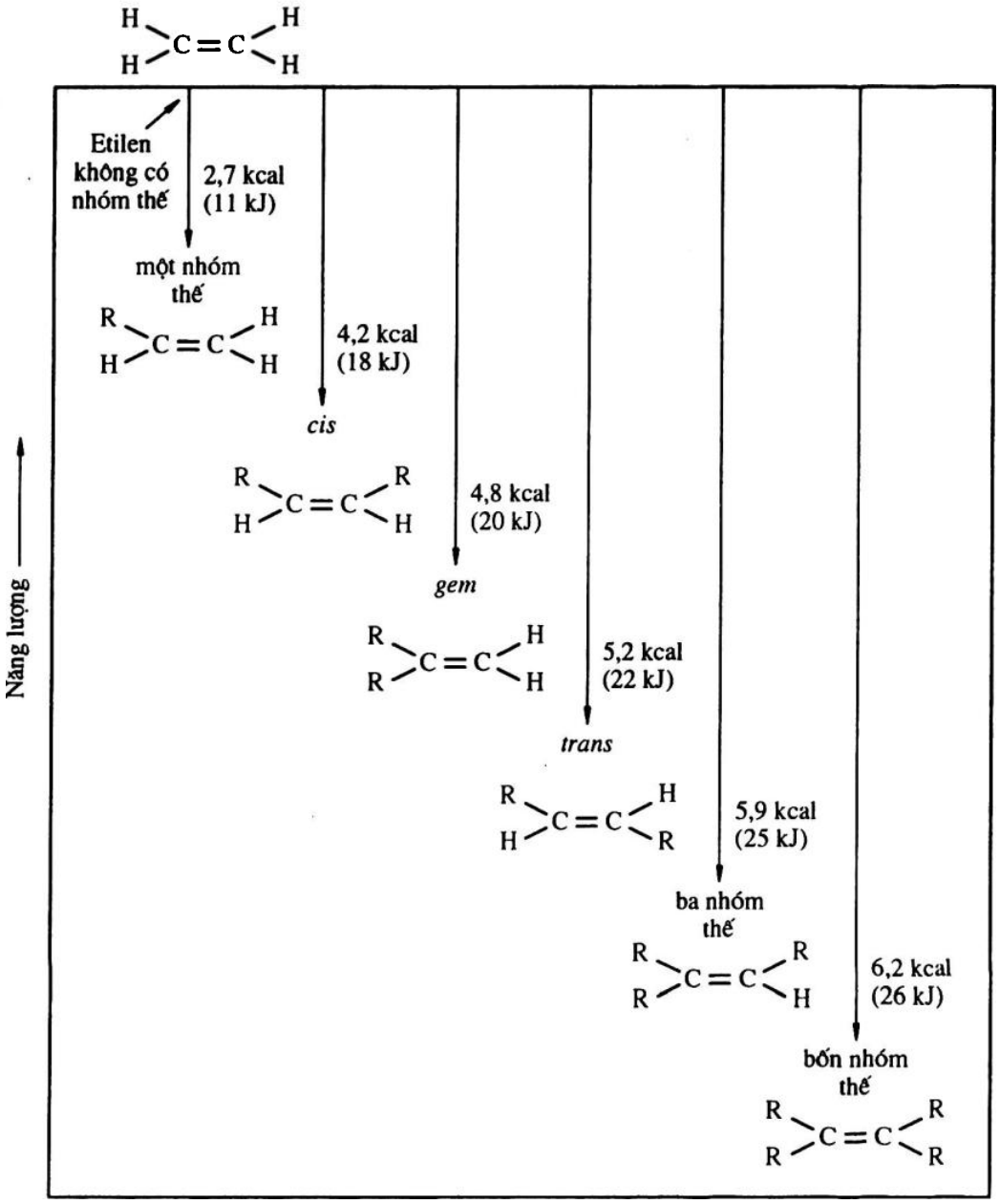
$\xrightarrow{H_2, Pt}$ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$; $\Delta H^o = -28,6$ kcal/mol (– 120 kJ/mol)



$\xrightarrow{H_2, Pt}$ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$; $\Delta H^o = -27,6$ kcal/mol (– 116 kJ/mol)

*) *hay sự tăng tính bền của anken có nhóm thế metyl do hiệu ứng siêu liên hợp. Càng nhiều nhóm thế metyl ở nối đôi, càng nhiều hiệu ứng siêu liên hợp thì anken càng bền.*

Sự khác nhau 1 kcal/mol giữa các đồng phân *cis* và *trans* là điển hình cho anken có hai nhóm thế. Chúng ta hãy hệ thống hóa tính bền tương đối của các anken khi so chúng với etilen là ít bền nhất trong các anken đơn giản (hình 3.5).

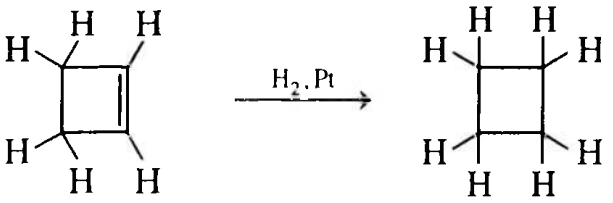


Hình 3.5 Độ bền tương đối của các anken khi so sánh với etilen

3.4.4 Tính bền của xicloanken

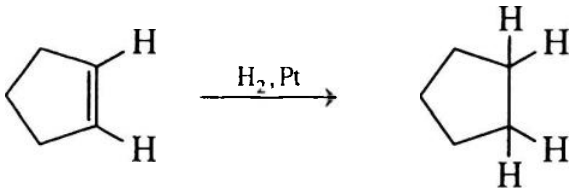
Phần lớn các xicloanken phản ứng giống như anken không vòng. Nếu có vòng có sức căng (hoặc là vòng bé, hoặc nối đôi *trans)* thì sẽ có sự khác nhau. Các vòng năm cạnh trở lên có thể dễ dàng thích nghi với nối đôi và các xicloanken này phản ứng giống với anken mạch thẳng. Các vòng ba, bốn cạnh rõ ràng là vòng có sức căng.

Xiclobuten. Xiclobuten có nhiệt hiđro hóa – 30,7 kcal/mol (– 128 kJ/mol), còn xiclopenten là – 26,6 kcal/mol (– 111 kJ/mol).



Xiclobuten — Xiclobutan

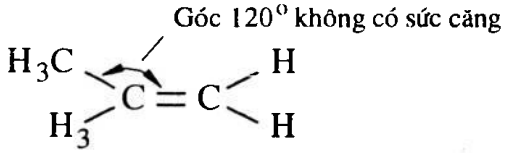
ΔH^o = – 30,7 kcal/mol (– 128 kJ/mol)



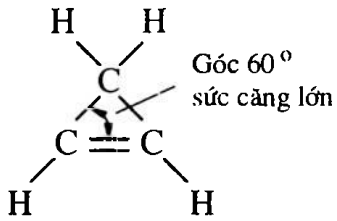
ΔH^o = – 26,6 kcal/mol (– 111 kJ/mol)

Nối đôi trong xiclobuten có 4 kcal/mol sức căng vòng dôi ra (thêm vào do sức căng vòng trong xiclobutan) do vòng bé. Góc liên kết 90° trong xiclobuten ép cacbon lai hóa sp^2 (thường là 120°) nhiều hơn góc lai hóa sp^3 (109,5°) trong xiclobutan. Sức căng vòng dôi ra trong xiclobuten làm cho nối đôi hoạt động hơn liên kết đôi thông thường.

Xiclopropen. Xiclopropen có góc liên kết khoảng 60°, ép góc liên kết đôi cacbon - cacbon xuống một nửa. Liên kết đôi trong xiclopropen có sức căng lớn.

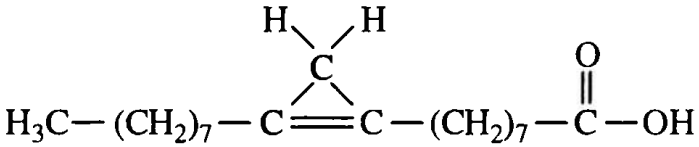


Propen



Xiclopropen

Nhiều nhà hóa học trước kia tin rằng không thể nào điều chế được xiclopropen vì nó bị mở vòng ngay lập tức do sức căng lớn. Tuy nhiên, xiclopropen đã được tổng hợp và phải bảo quản ở lạnh, nhưng nó vẫn còn được coi là một hợp chất xa lạ, ít thông dụng. Trong một loại dầu của hạt cây nhiệt đới "*Sterculis foetida*" người ta tìm thấy axit steculic có chứa vòng xiclopropen.

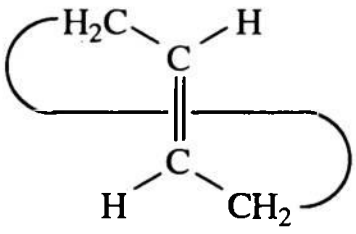


Axit steculic

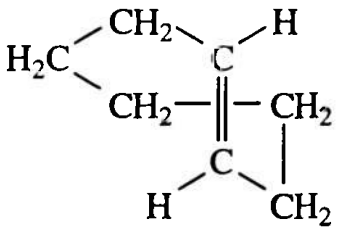
trans-**Xicloanken.** Một sự khác nhau nữa giữa anken vòng và không vòng có liên quan với đồng phân *cis* và *trans*. Trong anken không vòng các đồng phân *trans* thường bền hơn, nhưng đồng phân *trans* của anken vòng bé rất hiếm, và nếu vòng ít hơn tám nguyên tử cacbon thì chúng không bền ở nhiệt độ phòng. Vấn đề thiết kế *trans*-xicloanken là thuộc về hình học của nối đôi *trans*. Hai nhóm ankyl ở nối đôi *trans* phải đủ xa để cho một số nguyên tử cacbon cần thiết tạo được vòng.

Chúng ta thử lập mô hình *trans*-xiclohexen, nhưng phải rất cẩn thận tránh để sức căng lớn phá vỡ mô hình. *trans*-Xiclohexen có sức căng quá lớn khó phân lập, trong khi đó

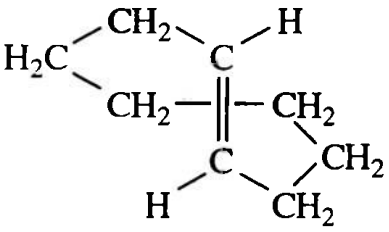
trans-xiclohepten có thể phân lập ở nhiệt độ thấp. *trans*-Xicloocten thì bền ở nhiệt độ phòng, mặc dầu đồng phân *cis* của nó còn bền hơn.



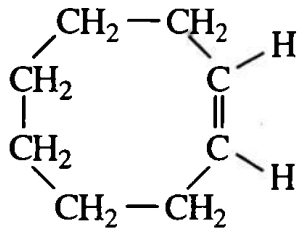
Hệ vòng *trans*



trans-Xiclohepten ít bền

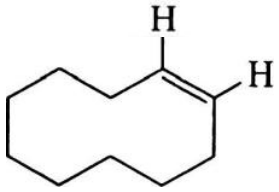


trans-Xicloocten bền

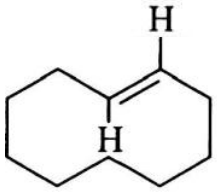


cis-Xicloocten bền hơn

Trong khi đó xicloanken chứa tối thiểu mười nguyên tử cacbon hay hơn nữa có thể dễ dàng tạo nối đôi *trans*. Đối với xiclođexen và các xicloanken lớn hơn nữa, đồng phân *trans* cũng bền gần như đồng phân *cis*.



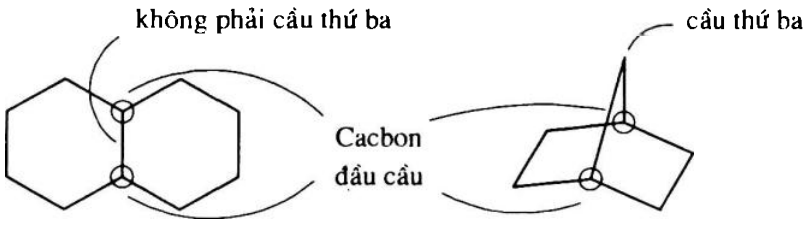
cis-Xiclođexen



trans-Xiclođexen

– Quy tắc Bret (Bredt) : *một hợp chất bixiclic*[*)] *có cầu nối không được có nối đôi ở đầu cầu, trừ trường hợp một trong các vòng có ít nhất tám nguyên tử cacbon.*

Chúng ta hãy xem lại một cách tỉ mỉ quy tắc Bret nói gì. Các nguyên tử cacbon đầu cầu là một phần của hai vòng có ba liên kết nối với chúng. Hợp chất bixiclic có cầu nối có ít nhất một nguyên tử cacbon ở trên một trong ba liên kết giữa các nguyên tử cacbon đầu cầu. Trong thí dụ sau đây các nguyên tử cacbon đầu cầu được chỉ bằng mũi tên.

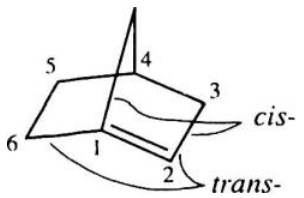


Đecalin
Hợp chất bixiclic không có cầu nối

Norbonan
Hợp chất bixiclic có cầu nối

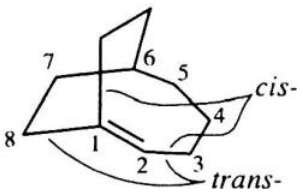
[*)] *Hợp chất bixiclic là hợp chất gồm hai vòng.*

– Nếu có nối đôi ở nguyên tử cacbon đầu cầu của hệ bixiclic có cầu nối thì một trong hai vòng sẽ chứa nối đôi *cis*, còn vòng kia phải chứa nối đôi *trans*. Thí dụ norbonan chứa một vòng năm cạnh và một vòng sáu cạnh. Nếu nối đôi ở nguyên tử cacbon đầu cầu thì vòng năm cạnh chứa nối đôi *cis* và vòng sáu cạnh chứa nối đôi *trans*. Sự sắp xếp không bền này được gọi là vi phạm quy tắc Bredt. Nếu vòng lớn hơn có chứa ít nhất 8 nguyên tử cacbon thì nó có thể chứa nối đôi *trans* và nối đôi ở đầu cầu là bền vững.



ở vòng 6 cạnh

Vi phạm quy tắc Bredt



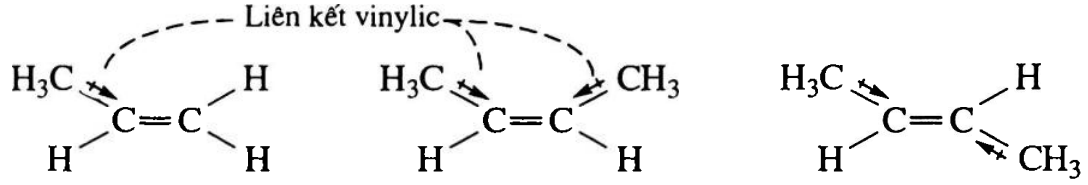
ở vòng 8 cạnh

Hợp chất bền

3.5 Tính chất vật lí

Tính chất vật lí của anken cũng gần giống như ankan, thí dụ nhiệt độ sôi của but-1-en, *cis*-but-2-en, *trans*-but-2-en và butan đều gần 0°C, tỷ khối ở trong khoảng 0,6 – 0,7g/cm^3 (bảng 3.3). Nhiệt độ sôi tăng dần với sự tăng phân tử khối, các ank-1-en có nhiệt độ sôi thấp hơn anken tương ứng có nối đôi phía trong mạch, anken có mạch nhánh sôi thấp hơn mạch không phân nhánh.

Các đồng phân *trans*-anken nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn nhưng lại sôi ở nhiệt độ thấp hơn đồng phân *cis*-anken. Anken không tan hoặc ít tan trong nước nhưng tan trong dung môi không phân cực như hexan, xăng, hiđrocacbon đã halogen hóa và ete. Anken có khuynh hướng phân cực yếu, nhóm ankyl đẩy electron về phía nối đôi làm cho liên kết vinylic phân cực với một phần nhỏ điện tích dương ở nhóm ankyl và phần nhỏ điện tích âm ở giữa nguyên tử cacbon của nối đôi. Thí dụ, propen có momen lưỡng cực nhỏ (0,35D).



Vectơ tổng

μ = 0,35 D

μ = 0,33 D

μ = 0

Khi nhóm thế có độ âm điện lớn, thí dụ trong 1,2- đicloeten thì đồng phân *cis* có momen lưỡng cực lớn (2,95D) và nhiệt độ sôi cao hơn đồng phân *trans* 12°C.

Vectơ tổng

μ = 2,95 D

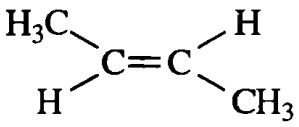
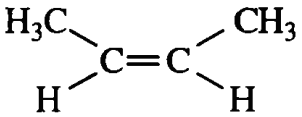
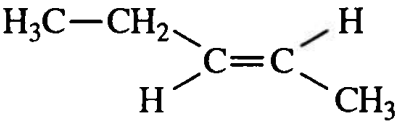
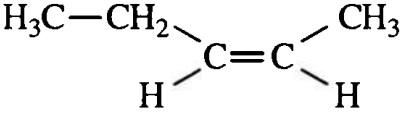
t_s = 60°C

Vectơ tổng = 0

μ = 0

t_s = 48°C

Bảng 3.3 Tính chất vật lý của một số anken

Tên gọi	Cấu trúc	Số cacbon	t_s (°C)	Tỷ khối (g/cm^3)
Eten (etilen)	$CH_2 = CH_2$	2	– 104	
Propen (propilen)	$CH_3CH = CH_2$	3	– 47	0,52
Isobutilen	$(CH_3)_2C = CH_2$	4	– 7	0,59
But-1-en	$CH_3CH_2CH = CH_2$	4	– 6	0,59
trans-But-2-en		4	1	0,60
cis-But-2-en		4	4	0,62
3-Metylbut-1-en	$(CH_3)_2CH - CH = CH_2$	5	25	0,65
Pent-1-en	$CH_3CH_2CH_2 - CH = CH_2$	5	30	0,64
trans-Pent-2-en		5	36	0,65
cis-Pent-2-en		5	37	0,66
2-Metylbut-2-en	$(CH_3)_2C = CH - CH_3$	5	39	0,66
Hex-1-en	$CH_3(CH_2)_3 - CH = CH_2$	6	64	0,68
2,3-Đimetylbut-2-en	$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$	6	73	0,71
Hept-1-en	$CH_3(CH_2)_4 - CH = CH_2$	7	93	0,70
Oct-1-en	$CH_3(CH_2)_5 - CH = CH_2$	8	122	0,72
Non-1-en	$CH_3(CH_2)_6 - CH = CH_2$	9	146	0,73
Đex-1-en	$CH_3(CH_2)_7 - CH = CH_2$	10	171	0,74

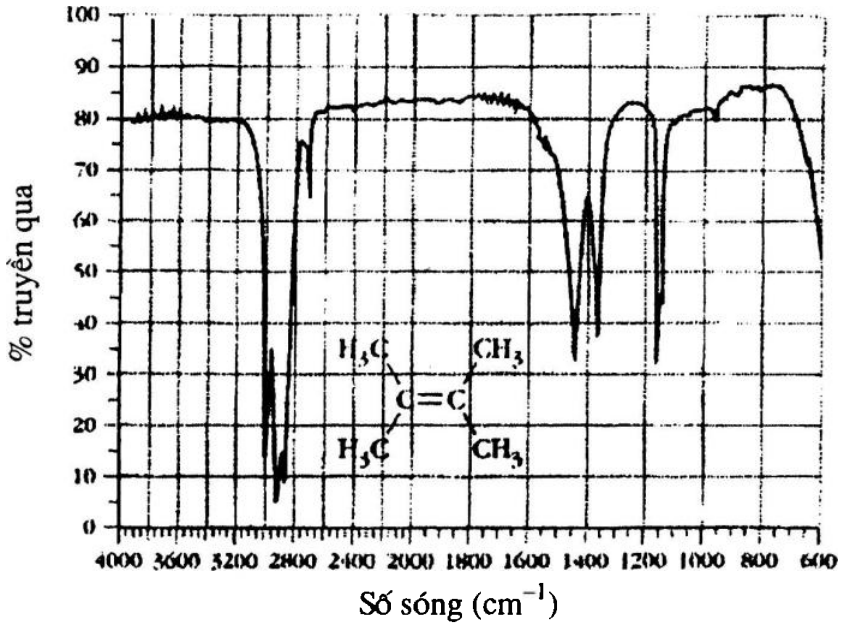
Tính chất phổ của anken

Như đã biết (x. mục 7.3) các anken có hai dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại. Mỗi dải hấp thụ của dao động hóa trị ở liên kết đôi cacbon - cacbon nằm ở vùng 1670 đến 1645 cm^{-1}. Băng sóng kia nằm ở vùng 3080 đến 3020 cm^{-1} của dao động hóa trị ở liên kết $C_{sp^2} - H$.

Đối với các anken có một nhóm thế thì dải hấp thụ do liên kết đôi là mạnh nhất. Cường độ của băng này giảm bớt khi đưa nhiều nhóm ankyl vào liên kết đôi. Đối với các anken thế tri-, tetra- và thế đối xứng khác thì băng này có cường độ thấp đến mức không nhận thấy trên phổ. Chẳng hạn trên hình 3.6 là phổ của 2,3-đimetylbut-2-en là một anken đối xứng, không có dải hấp thụ của liên kết đôi ở vùng 1670 đến 1645 cm^{-1}.

Vì sao 2,3-đimetylbut-2-en lại không có dải hấp thụ của liên kết đôi ? Để hấp thụ năng lượng hồng ngoại, dao động cần phải làm thay đổi momen lưỡng cực của phân tử. Liên kết đôi C = C ở 2,3-đimetylbut-2-en không có momen lưỡng cực vì liên kết này được thế đối xứng. Khi liên kết này bị kéo căng hay bị nén lại cũng không có momen lưỡng cực vì dao động của liên kết đôi không làm thay đổi momen lưỡng cực của phân tử nên không xảy ra sự hấp thụ năng lượng hồng ngoại.

Nói chung, sự kéo căng và nén liên kết có momen lưỡng cực gây nên hấp thụ trong phổ hồng ngoại. Thêm nữa, sự thay đổi momen lưỡng cực càng lớn thì hấp thụ càng mạnh.



Hình 3.6 Phổ hồng ngoại của 2,3-đimetylbut-2-en.
Vì phân tử đối xứng nên dải hấp thụ C = C của nó ở vùng 1670 đến 1645 cm^{-1} không có

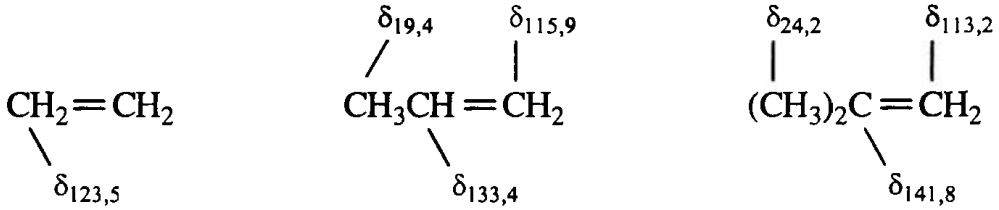
Sự thay đổi lớn momen lưỡng cực có liên quan với dao động hóa trị của liên kết đôi cacbon - oxi và liên kết O – H của ancol, nên các dải hấp thụ của các dao động này mạnh.

Trong phổ cộng hưởng từ proton ^{1}H-NMR độ chuyển dịch hóa học của các proton vinylic thường nằm trong miền từ 4,6 đến 6 ppm, lớn hơn nhiều so với proton ankan và proton ankin nhưng nhỏ hơn so với proton aren. Dựa vào đó ta có thể dùng phổ ^{1}H-NMR để

nhận biết sự có mặt hoặc vắng mặt của một hiđro vinylic trong phân tử hợp chất hữu cơ cũng như cấu trúc của anken.

Từ mục 7.5 cho thấy rằng độ chuyển dịch hóa học ở phổ ^{13}C-NMR của nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 ở liên kết đôi cacbon-cacbon nằm ở vùng δ 100-150, quá xa độ chuyển dịch hóa học ^{13}C-NMR của nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 ở ankan. Do vậy các nguyên tử cacbon của liên kết đôi cacbon - cacbon phân biệt rõ ràng với các nguyên tử C_{sp^3} ở ankan.

Độ chuyển dịch hóa học ^{13}C-NMR của cacbon C_{sp^2} thay đổi phụ thuộc vào số lượng nhóm ankyl gắn vào nó như ở thí dụ sau :



Miền giá trị của độ chuyển dịch hóa học ^{13}C của nguyên tử cacbon ở liên kết đôi không thế, thế một nhóm ankyl, thế hai nhóm ankyl là như sau :

$\delta = CH_2 < 120$ ppm

$\delta = CHR > 120$ ppm

$\delta = CR_2 > 135$ ppm

3.6 Tính chất hóa học

Anken có liên kết đôi cacbon - cacbon nên mọi phản ứng đều xuất phát từ liên kết đó. Liên kết σ (~ 348 kJ/mol) bền hơn liên kết π (~ 268 kJ/mol), nên khi phản ứng liên kết π bị đứt ra và nối đôi chuyển thành nối đơn, năng lượng cần thiết để làm đứt liên kết π được bù lại có dư bởi năng lượng hình thành hai liên kết σ mới, điều đó dẫn tới sự tỏa nhiệt. Thí dụ :

$$CH_2 = CH_2 \; + \; H - H \longrightarrow H - CH_2 - CH_2 - H$$

268 kJ/mol 435 kJ/mol 410 kJ/mol 410 kJ/mol

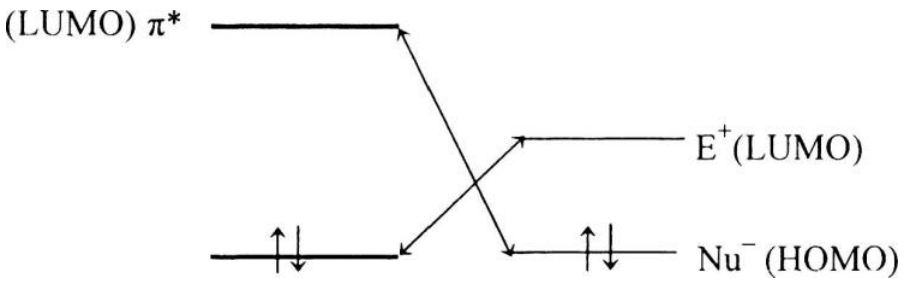
$$\Delta H = (268 + 435) - (410 + 410) = -117 \text{ kJ/mol}$$

Với lí do trên, các anken dễ tham gia phản ứng cộng, nhất là phản ứng cộng electrophin và các phản ứng oxi hóa. Các phản ứng khác không phải là phổ biến hoặc đặc trưng.

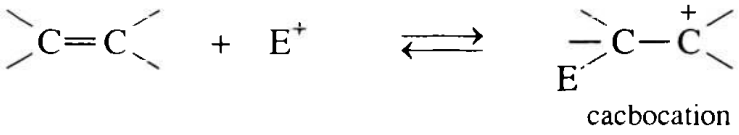
3.6.1 Phản ứng cộng electrophin vào nối đôi anken

Obitan ranh giới HOMO và LUMO của anken là obitan π bị chiếm và obitan π* trống. Do đó, obitan π sẽ tham gia phản ứng với tác nhân electrophin (E^+), còn obitan π* của liên kết C = C tham gia phản ứng với tác nhân nucleophin ($Nu:^-$). Thông thường, các anken đơn giản dễ tham gia phản ứng với tác nhân electrophin, còn với tác nhân nucleophin thì rất khó. Điều đó là do LUMO của đa số tác nhân electrophin có năng

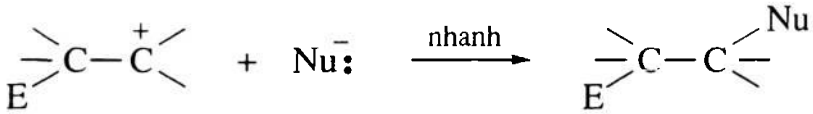
lượng gần với năng lượng π-HOMO của anken, trong khi đó HOMO của đa số tác nhân nucleophin nằm thấp hơn khá nhiều π* - LUMO.



Sự tương tác của tác nhân electrophin E^+ với anken sẽ tạo thành cacbocation có khả năng phản ứng cao. Tiếp theo cacbocation được bền hóa nhờ cộng hợp ngay với tác nhân nucleophin $Nu:^-$



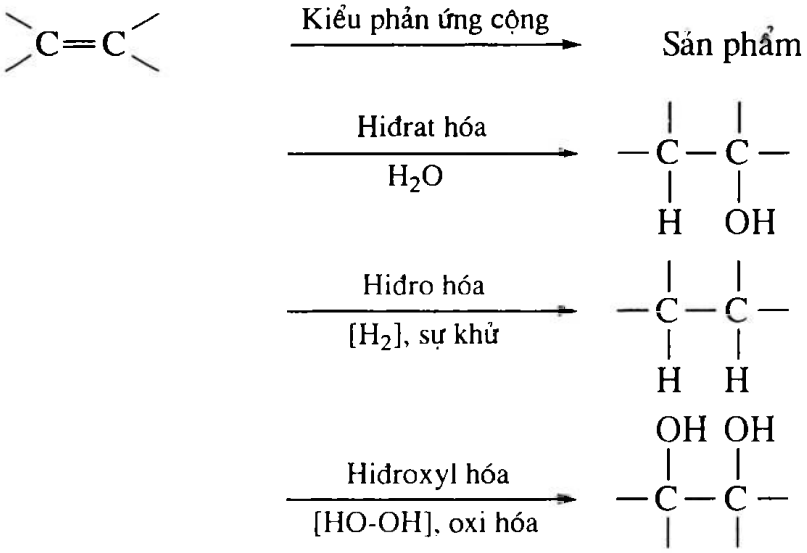
(1)

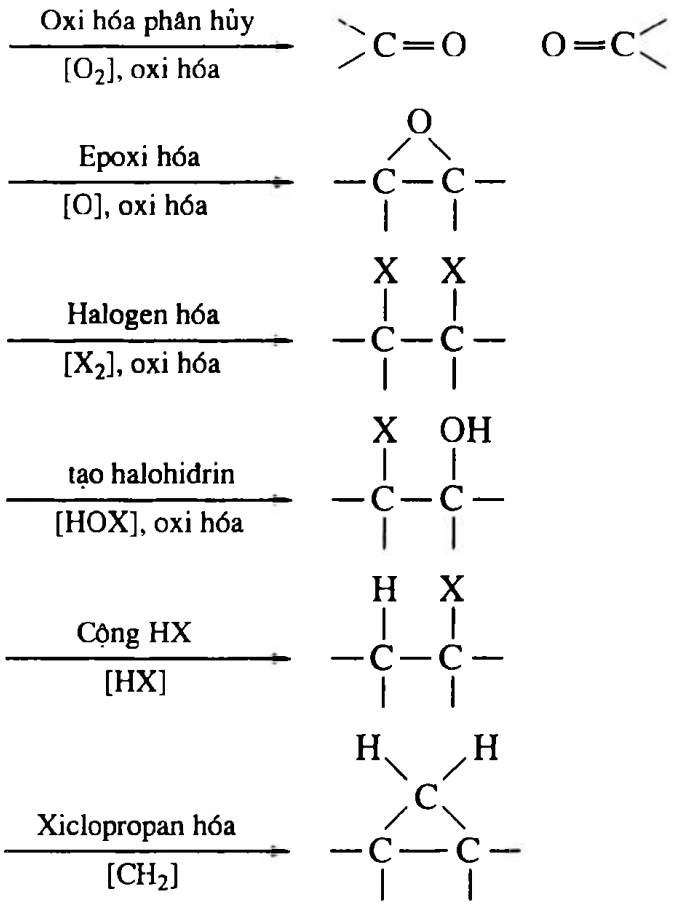


(2)

Vì giai đoạn chậm là sự cộng hợp electrophin, nên với quan điểm cơ chế của quá trình thì sự cộng hợp tác nhân phân cực $E^{\sigma+}Nu^{\sigma-}$ chính là sự cộng hợp electrophin vào nối đôi của anken. Người ta biết được nhiều phản ứng thuộc kiểu này, trong đó vai trò tác nhân electrophin là các hiđro halogenua, nước, halogen, muối thủy ngân hóa trị hai, sunfenclorua RSCl, nitrozyl clorua NOCl, bromazit BrN_3, iođazit IN_3, iođisoxianat I – N = C = O và các tác nhân phân cực khác. Phản ứng cộng electrophin được ký hiệu A_E (Electrophilic Addition) và phụ thuộc vào số phân tử phản ứng mà có A_E2 (phản ứng lưỡng phân tử) hoặc A_E3 (phản ứng tam phân tử). Chúng ta hãy xem xét tỉ mỉ hơn một số thí dụ quan trọng nhất của sự cộng hợp electrophin vào nối đôi.

Các phản ứng cộng vào anken



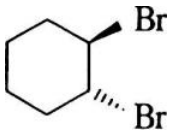


a) Cộng halogen

Anken phản ứng với brom và clo với sự tạo thành sản phẩm cộng hợp vào nối đôi của một phân tử halogen cho hiệu suất gần như toàn lượng. Flo quá hoạt động, kể cả ở nhiệt độ thấp làm phá hủy anken. Cộng iod vào anken đa số là phản ứng thuận nghịch, cân bằng chuyển dịch về phía tác nhân phản ứng.

$$CH_3CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[0^oC]{CCl_4} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br \qquad (99\%)$$

$$+ Br_2 \xrightarrow[0-(-5^o)C]{CCl_4}$$



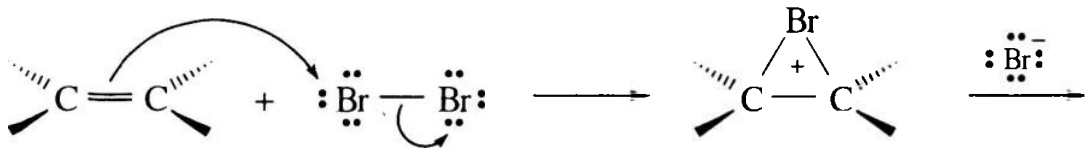
(95%)

$$CH_3CH=CHCH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-10^oC]{CCl_4} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \qquad (100\%)$$

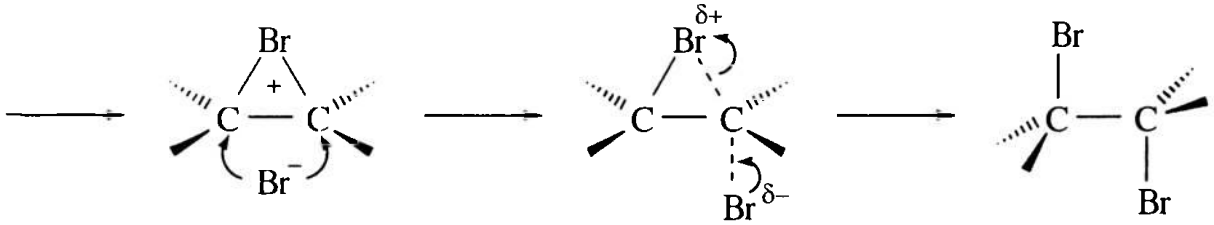
$$CH_3CH_2CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[0^oC]{CHCl_3} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \qquad (97\%)$$

Việc làm mất màu nhanh dung dịch brom trong CCl_4 được dùng làm phép thử đơn giản nhất cho tính không no, bởi vì anken, ankin và đien phản ứng rất nhanh với brom.

Phản ứng cộng Br_2 và Cl_2 xảy ra theo cơ chế ion chứ không phải theo cơ chế gốc. Kết luận này là do tốc độ cộng hợp halogen không phụ thuộc vào sự chiếu sáng. Sự có mặt của oxi và các tác nhân khác làm khơi mào hoặc kìm hãm quá trình tạo gốc. Dựa trên các dữ kiện thực nghiệm, người ta đề nghị cơ chế phản ứng này gồm các giai đoạn nối tiếp nhau. Đầu tiên xảy ra sự phân cực phân tử halogen dưới tác dụng của các electron của liên kết π để tạo thành phức π hay phức chuyển điện tích. Trong phức này thực hiện sự tương tác cho - nhận của cặp electron của liên kết π như là chất cho và halogen là chất nhận. Tiếp theo phức π chuyển thành ion bromoni vòng. Trong quá trình tạo thành cation vòng này xảy ra sự đứt dị ly liên kết Br – Br và obitan p còn trống của nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 xen phủ với obitan của cặp đôi electron không chia sẻ của nguyên tử halogen, tạo thành ion bromoni vòng. Cuối cùng anion Br^- như là một tác nhân nucleophin tấn công vào một trong hai nguyên tử cacbon của ion bromoni. Sự tấn công nucleophin của ion bromua làm mở vòng ba và tạo thành dẫn xuất *vic*-đibromua. Có thể xem giai đoạn này là sự thế nucleophin S_N2 ở nguyên tử cacbon mà nhóm đi ra là Br^+ :



Anken Ion bromoni

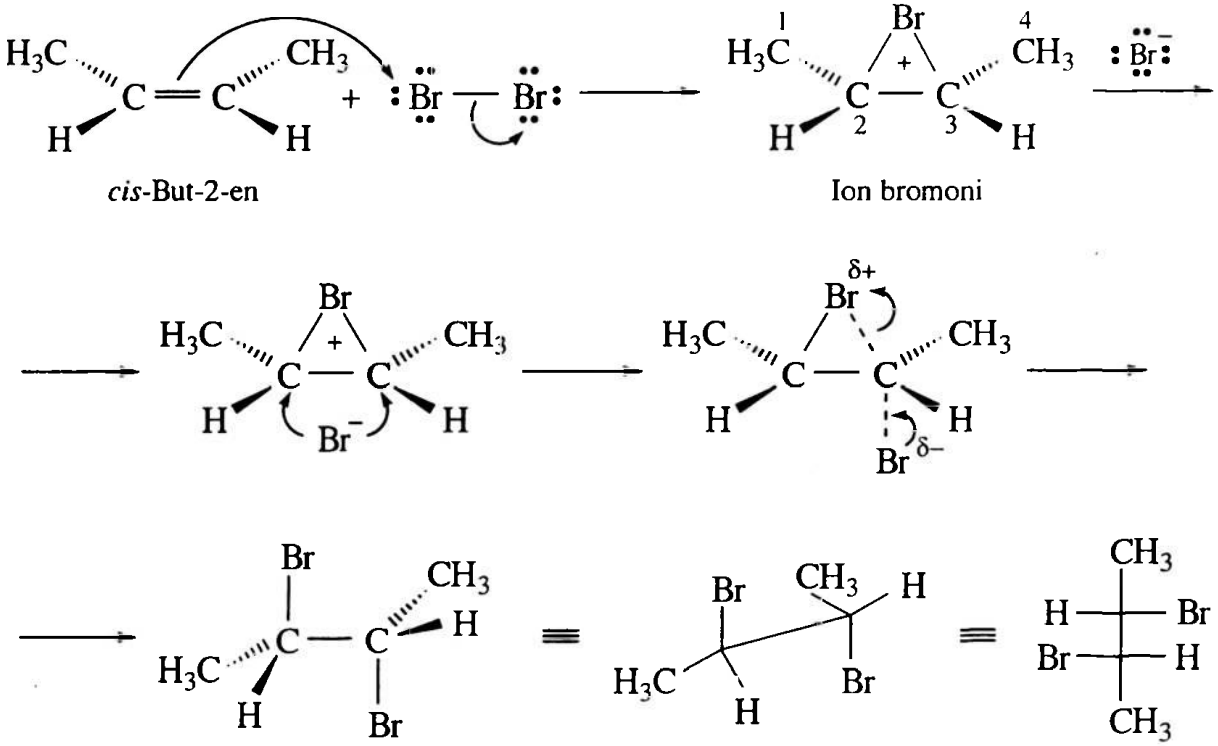


vic-Đibrom

Phản ứng cộng halogen vào nối đôi anken là một trong các phản ứng kiểu mẫu đơn giản để xem xét ảnh hưởng của các yếu tố chủ yếu để kết luận về cơ chế của quá trình. Để có cơ sở kết luận về cơ chế của một phản ứng nào đó cần có các dữ kiện : 1) động học phản ứng, 2) hóa lập thể, 3) ảnh hưởng của nhóm thế ở tác nhân đến tốc độ phản ứng, 4) ảnh hưởng của dung môi, 5) sự có mặt hoặc không có yếu tố liên hợp, cạnh tranh của quá trình, 6) khả năng chuyển vị trong quá trình phản ứng, 7) việc sử dụng tác nhân đánh dấu.

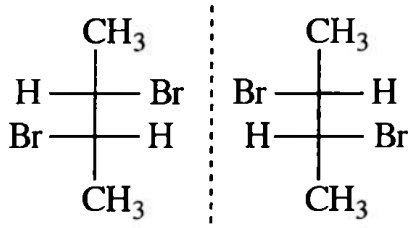
Phản ứng cộng halogen vào nối đôi là quá trình đặc thù lập thể của sự cộng hợp *anti* đối với anken và xicloanken mà nối đôi không liên hợp với vòng benzen. Đối với các đồng phân *cis* và *trans* của but-2-en, pent-2-en, hex-3-en, xiclohexen, xiclopenten và các anken khác, việc cộng hợp chỉ xảy ra ở vị trí *trans*.

Một thí dụ kinh điển về loại phản ứng này là brom hóa but-2-en. Khi xuất phát từ *cis*-but-2-en thì sẽ nhận được *threo*-(±)-2,3-đibrombutan. Cụ thể, khi anion brom tấn công vào C_3 thì được (+)-2,3-đibrombutan :



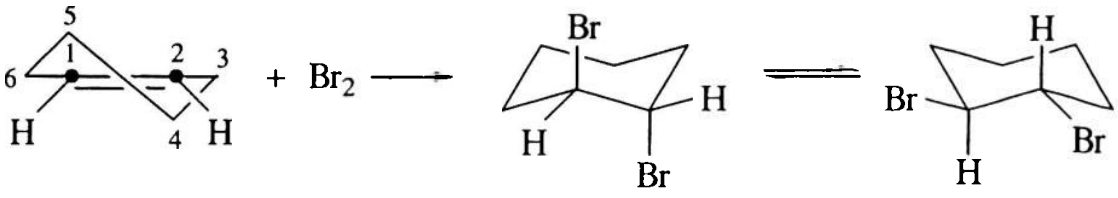
cis-But-2-en | Ion bromoni | (+)-2,3-Đibrombutan

Còn nếu anion brom tấn công vào C_2 của ion bromoni thì được (–)-2,3-đibrombutan. V tốc độ tấn công của anion brom vào C_2 và C_3 là như nhau, nên ta sẽ nhận được biến thể raxemic.



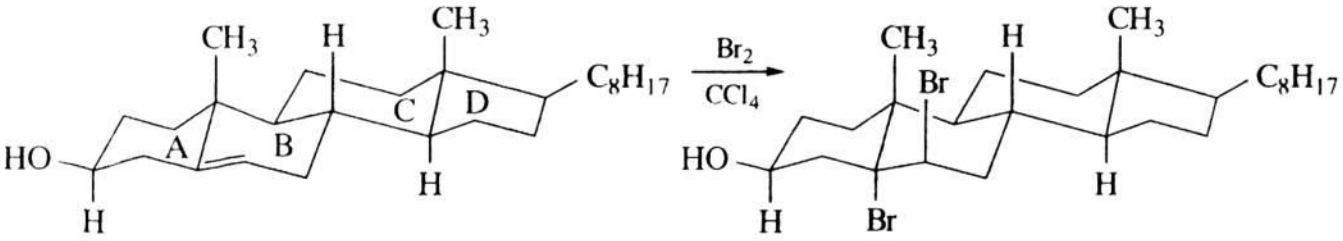
(±)-2,3-Đibrombutan

Nếu cộng brom vào xiclohexen ta sẽ nhận được *trans*-1,2-đibromxiclohexan.



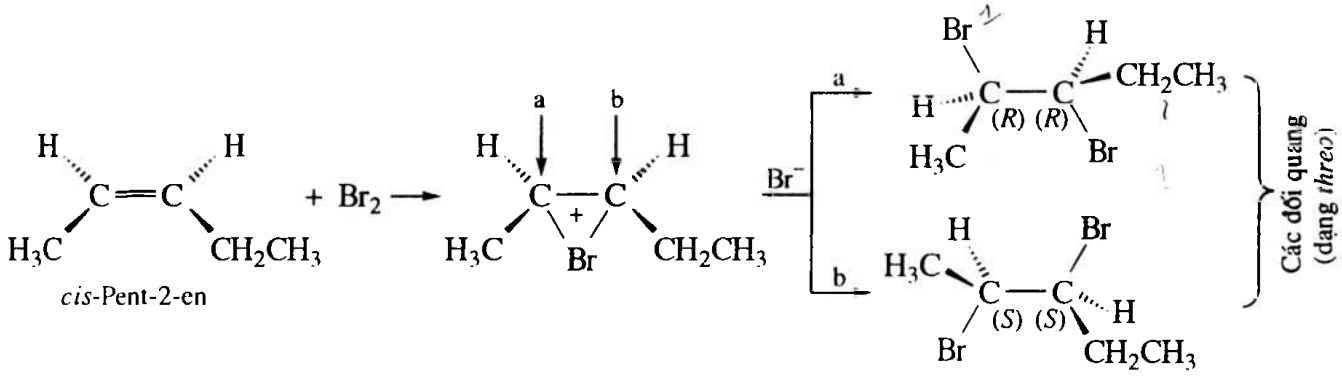
Xiclohexen | cấu dạng a, a | cấu dạng e, e | *trans*-Đibromxiclohexan

Khi cộng brom vào xiclohexen, đầu tiên tạo thành *trans*-1,2-đibromxiclohexan ở cấu dạng a, a, sau đó ngay lập tức chuyển sang cấu dạng e, e thuận lợi hơn về mặt năng lượng. Kết luận này là dựa trên việc nghiên cứu sự cộng hợp brom vào hợp chất không no, trong đó vòng xiclohexen giáp với các vòng khác. Thí dụ khi cộng brom vào cholesterol sẽ nhận được *diaxial* đibromua, trong đó vòng B đã gắn chặt trong cấu dạng đã cho với vòng A và C.



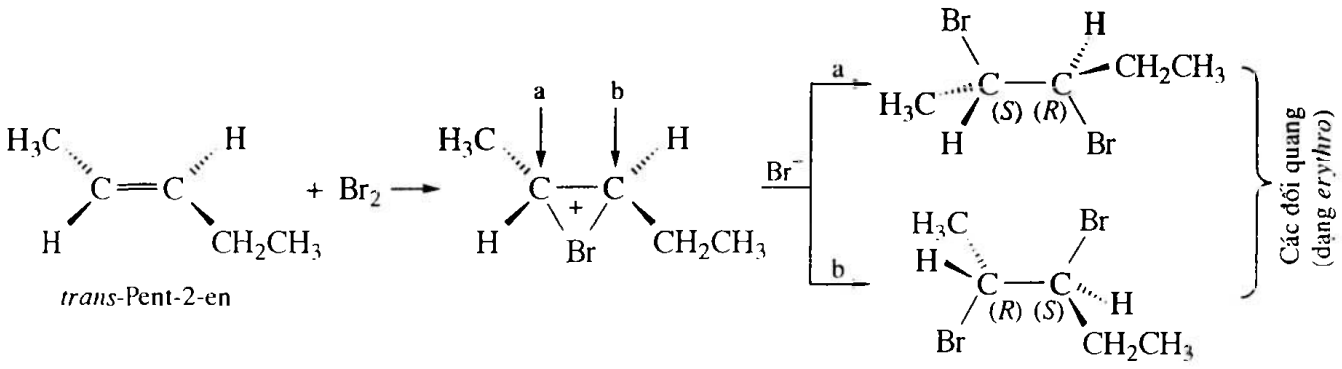
Sự cộng hợp *trans-diaxial* các halogen vào nối đôi cho phép loại bỏ cơ chế cộng hợp một giai đoạn của phân tử halogen vào nối đôi, mà sự cộng hợp này chỉ có thể thực hiện như là cộng hợp *syn*. Cộng hợp *anti* halogen cũng không nhất thiết xảy ra khi tạo thành cacbocation mạch hở $R\overset{+}{C}H - CH_2Hal$ trung gian. Cacbocation mạch hở có thể quay tự do quanh trục liên kết C – C, cho nên sau khi Br^- tấn công vào thì sẽ tạo thành hỗn hợp sản phẩm cộng hợp *anti* và *syn*. Cộng hợp *anti* halogen đặc thù lập thể là nguyên nhân chính hình thành khái niệm ion bromoni (halogeni) là tiểu phân trung gian. Khái niệm này thỏa mãn quy tắc cộng hợp *anti*, bởi vì sự tấn công nucleophin của ion halogenua vào bất kỳ nguyên tử cacbon nào của ion halogeni theo cơ chế S_N2 đều xảy ra từ phía sau :

Đối với anken thế không đối xứng sẽ nhận được hai đối quang dạng *threo* khi cộng brom vào đồng phân *cis* và hai đối quang dạng *erythro* khi halogen hóa đồng phân *trans* (x. chương 6). Thí dụ, với *cis*-pent-2-en ta có cặp đối quang dạng *threo* :



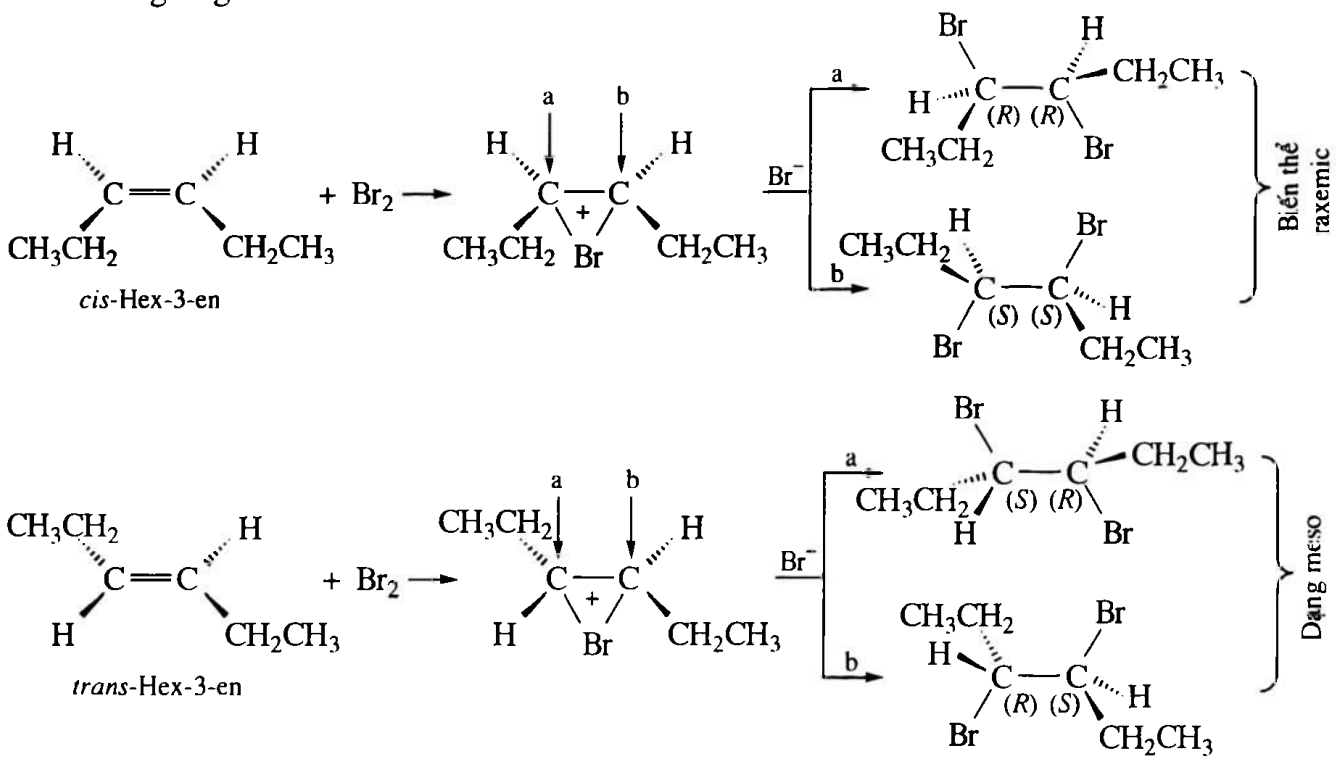
cis-Pent-2-en

Với đồng phân *trans* thì nhận được cặp đối quang dạng *erythro*



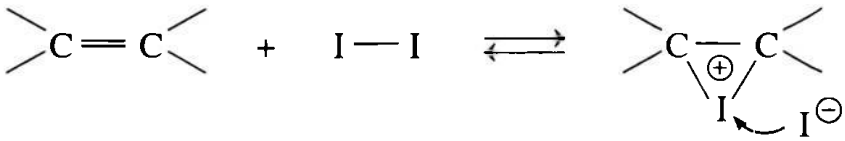
trans-Pent-2-en

Nếu là anken đối xứng, thí dụ *cis*- và *trans*-hex-3-en thì sẽ được raxemat và dạng *meso* tương ứng.

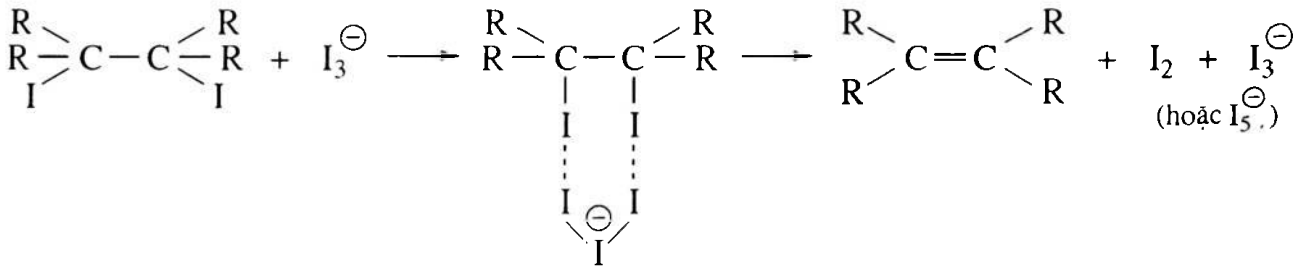


Trong ion halogeni có ba trung tâm electrophin để cho anion halogenua tấn công nucleophin, đó là hai nguyên tử cacbon và một nguyên tử halogen. Trong trường hợp ion cloroni, anion Cl^- có ưu thế hoặc hầu như chỉ tấn công vào trung tâm cacbon của cation. Với ion bromoni thì anion bromua tấn công theo hai hướng như sau : hoặc là vào nguyên tử cacbon, hoặc vào nguyên tử brom. Khi tấn công nucleophin vào nguyên tử brom của ion bromoni thì sẽ có lại các chất đầu là brom và anken.

Việc mở vòng ion iođoni chủ yếu là do sự tấn công của ion iođua vào nguyên tử iođ, vì vậy cân bằng giữa chất đầu và ion iođoni chuyển dịch về phía tác nhân :

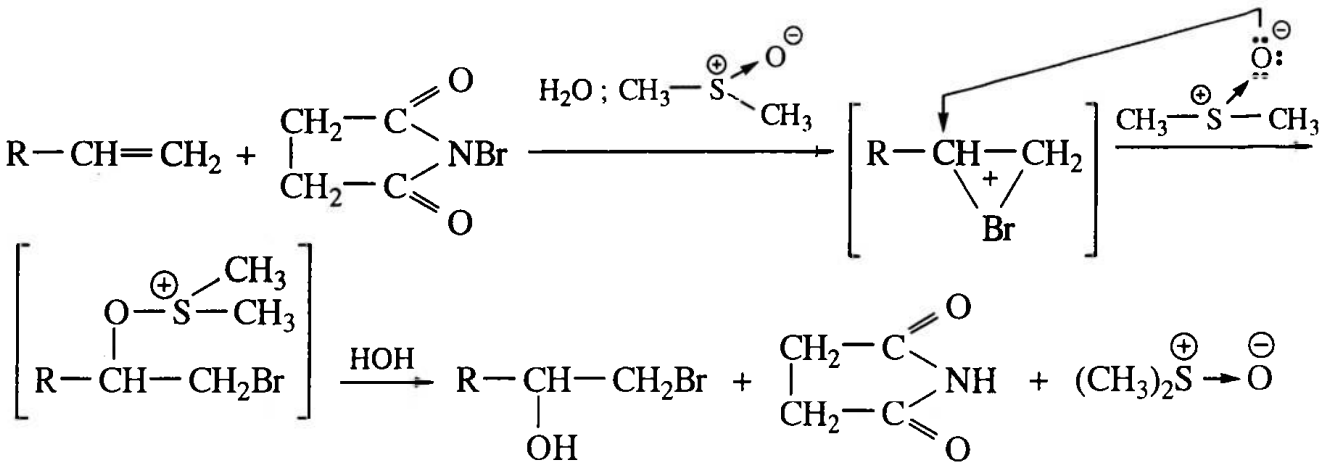


Ngoài ra, sản phẩm cộng hợp *vic*-điiođua có thể bị tấn công nucleophin khi có mặt ion triiođua I_3^- ($I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$) vào nguyên tử iođ để cho lại tác nhân ban đầu là anken và iođ.



Như đã nói ở trên, nếu nối đôi liên hợp với vòng benzen thì bên cạnh quá trình cộng hợp *anti* còn có cộng hợp *syn*, và trong môi trường phân cực thì cộng hợp *syn* chiếm ưu thế. Thí dụ :

Có thể điều chế bromhiđrin bằng cách brom hóa anken với N-bromsucxinimit (NBS) trong hỗn hợp đimetyl sunfoxit (DMSO) và nước.



DMSO là dung môi aprotonic lưỡng cực có tính bazơ cao sẽ làm mở vòng ba cạnh của cation bromoni để tạo thành muối sunfoxoni, sau khi thủy phân sẽ cho bromhiđrin với hiệu suất cao. Thí dụ :

$$C_6H_5CH=CH_2 + NBS \xrightarrow[20^oC]{DMSO-H_2O} C_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br \qquad (76\%)$$

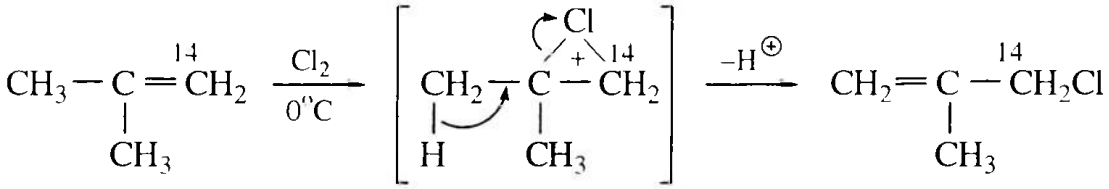
$$C_6H_5CH=CHCH_3 + NBS \xrightarrow[20^oC]{DMSO-H_2O} C_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \qquad (92\%)$$

Việc tạo thành sản phẩm phụ khi halogen hóa anken cho phép bác bỏ cơ chế cộng đồng thời một phân tử halogen và chứng minh cho cơ chế hai giai đoạn với sự tạo thành ion halogeni trung gian.

Trong một số trường hợp, việc cộng clo vào anken có nhóm thế đẩy electron thường kèm theo sự tách proton từ hợp chất trung gian cùng với việc cộng ion clorua. Việc tách loại proton cho ta anken thế clo, về hình thức có thể xem như sự thế trực tiếp với việc chuyển dịch nối đôi. Tuy nhiên, thực nghiệm với nguyên tử đánh dấu cho thấy quá trình phức tạp hơn nhiều. Khi clo hóa isobutilen ở 0°C người ta nhận được 2-metyl-3-clopropen (matalyl clorua) chứ không phải điclorua là sản phẩm cộng hợp vào nối đôi.

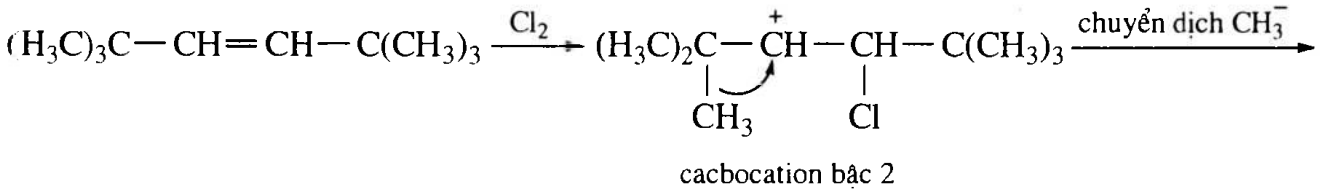
$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow[0^oC]{Cl_2\,(1\ mol)} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2Cl + HCl$$

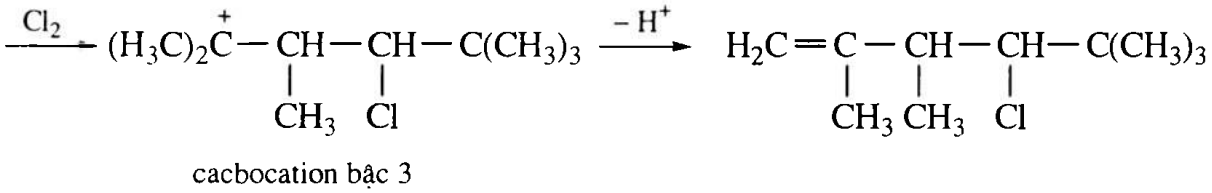
Nghĩa là về hình thức xảy ra phản ứng thế chứ không phải phản ứng cộng. Thực chất phản ứng xảy ra như sau :



Ion cloroni được bền hóa không phải do cộng hợp Cl^- mà do tách proton để tạo anken mới.

Trong một số trường hợp có thể xảy ra sự chuyển dịch nhóm ankyl :

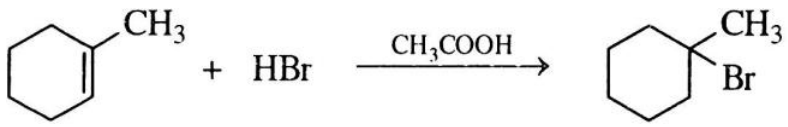




b) Cộng hiđro halogenua

Hiđrohalogen hóa anken cũng là phản ứng cộng electrophin vào anken :

$$(CH_3)_2C=CH_2 + HCl \xrightarrow{ete} (CH_3)_3CCl \qquad (94\%)$$



(91%)

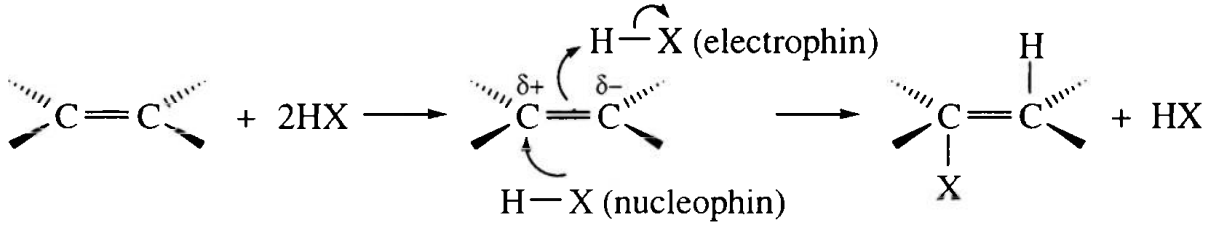
$$CH_3(CH_2)_2CH=CH_2 + KI + H_3PO_4 \xrightarrow{CH_3COOH} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \qquad (93\%)$$

Thoạt trông hình như các phản ứng này rất đơn giản. Thực ra chúng rất phức tạp, cho đến nay cơ chế chi tiết vẫn chưa được biết rõ.

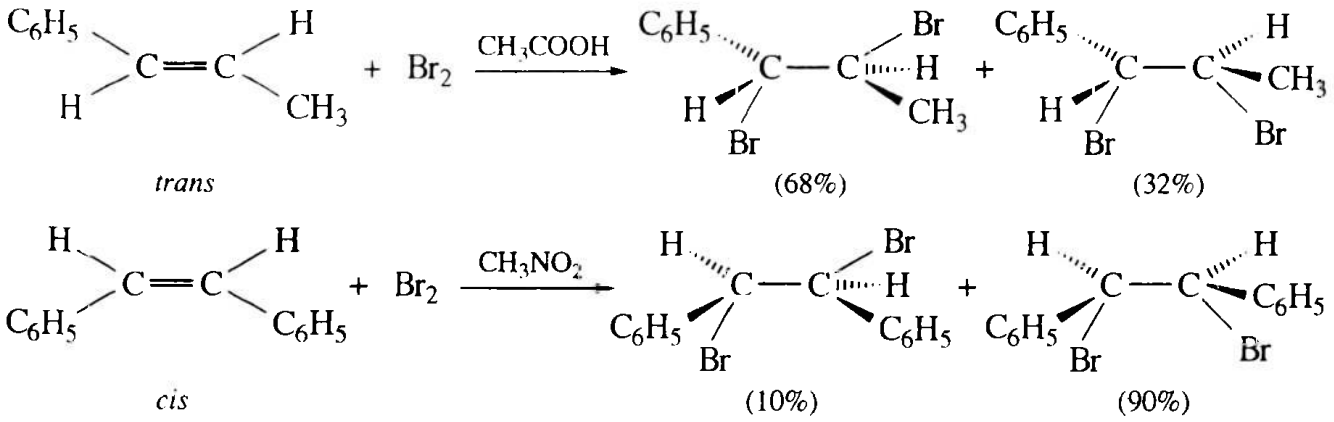
Đối với anken có nối đôi không liên hợp với nhân thơm sẽ cộng hợp *anti* hiđro halogenua. Tốc độ phản ứng được mô tả bằng phương trình bậc ba với bậc hai theo hiđro halogenua, nghĩa là tương ứng với cơ chế A_E3.

$$v = k\,[anken]\,[HX]^2$$

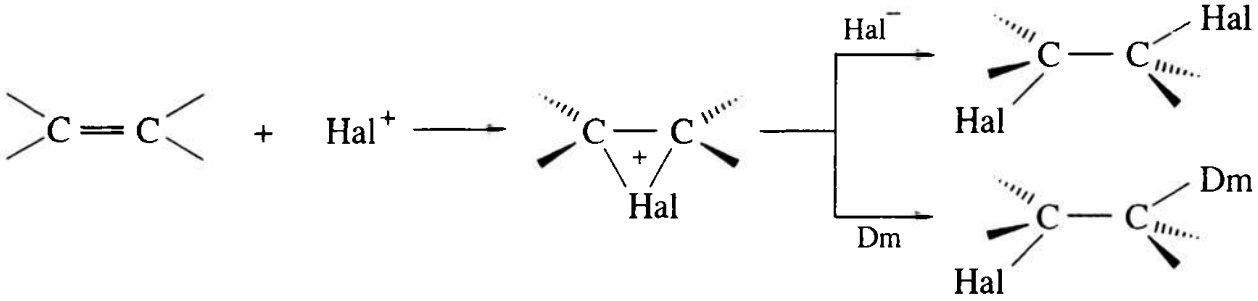
Trong cơ chế này, anken tương tác với hai phân tử hiđro halogenua, một phân tử thực hiện chức năng tác nhân electrophin, phân tử kia làm chức năng tác nhân nucleophin.



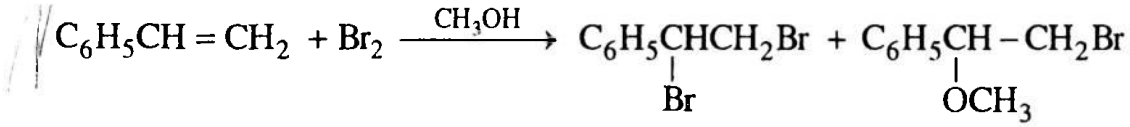
Sản phẩm cộng *anti* trong phản ứng tam phân tử A_E3 cũng giả thiết rằng đầu tiên tạo thành phức phân tử anken với HX, sau đó là sự tấn công từ phía *anti* bởi ion halogenua.



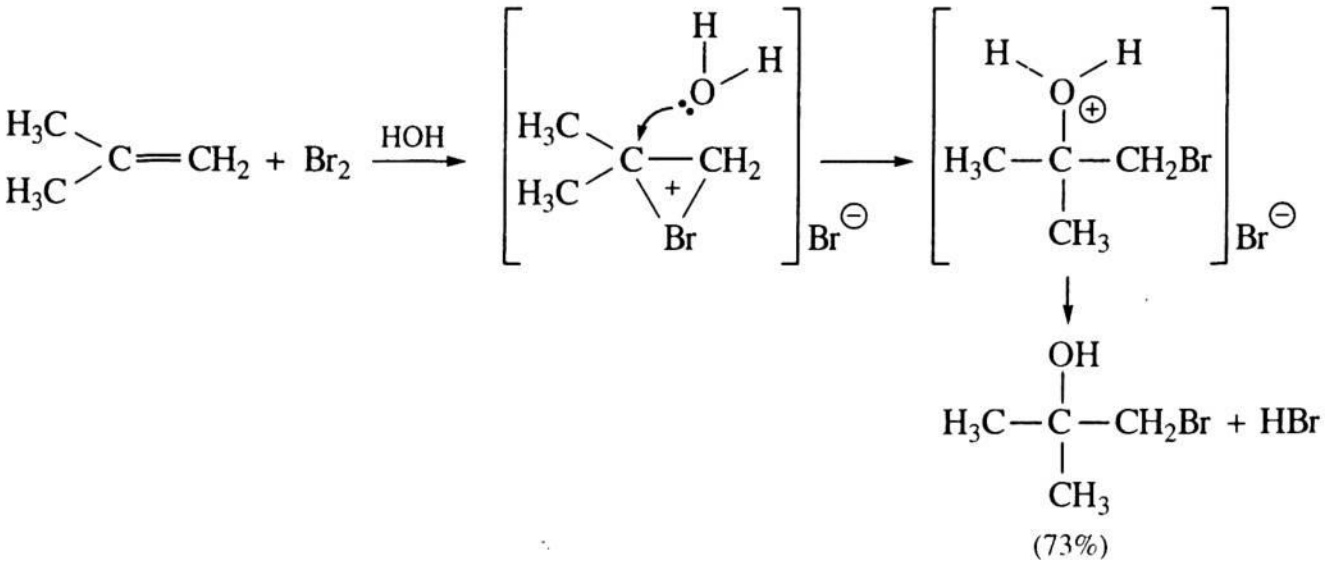
Mặt khác, nếu tiến hành cộng hợp trong môi trường có dung môi nucleophin thì dung môi sẽ cạnh tranh có kết quả với anion halogenua khi mở vòng ba cạnh halogeni.

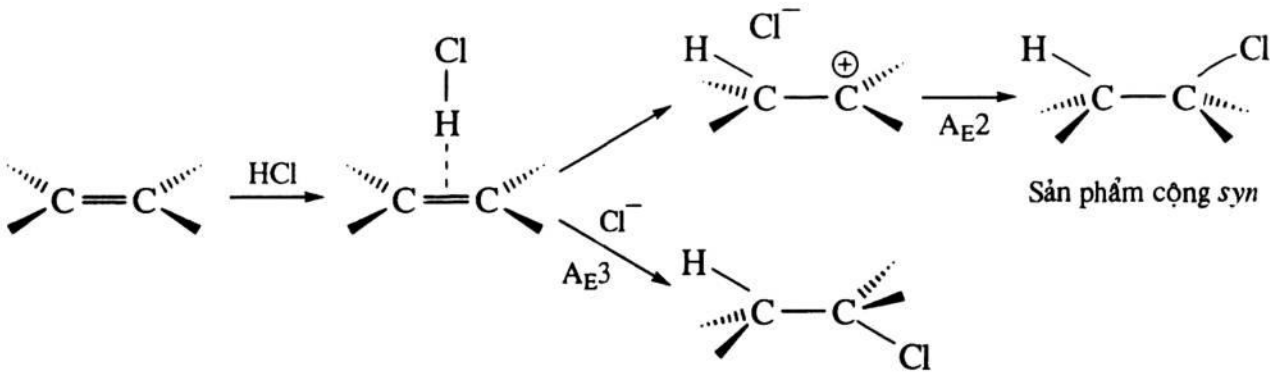


Thí dụ khi cộng hợp brom vào stiren trong metanol sẽ nhận được hai sản phẩm sau :



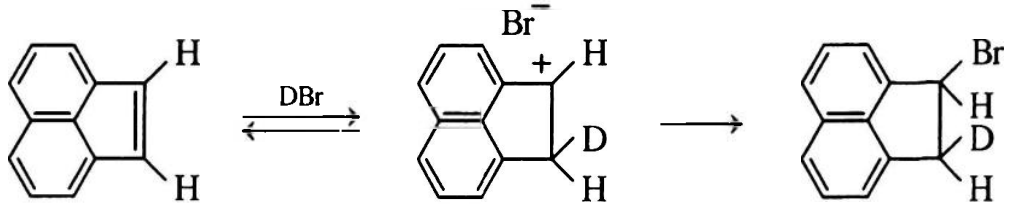
Vì vậy, khi tiến hành cộng hợp trong dung dịch nước luôn luôn nhận được halogenhiđrin. Nếu anken không đối xứng thì halogen cộng vào nguyên tử cacbon chứa nhiều hiđro hơn, còn tác nhân nucleophin vào nguyên tử cacbon ít hiđro. Điều này là do ion halogeni có cấu tạo không đối xứng với các liên kết $C_{(1)}$– Hal và $C_{(2)}$– Hal có năng lượng và độ bền khác nhau và có điện tích dương lớn hơn ở nguyên tử cacbon $C_{(2)}$. Vì vậy, sự tấn công nucleophin của dung môi hướng về nguyên tử $C_{(2)}$ của ion halogeni mặc dù nó bị thế nhiều hơn và bị cản trở không gian nhiều hơn.





Cơ chế tam phân tử bao gồm sự tạo thành phức anken với một phân tử hiđro halogenua và sự tấn công nucleophin tiếp theo của phân tử HX vào phức ấy mà không có sự tạo thành cacbocation. Như vậy, bất kỳ cơ chế tam phân tử nào cũng cần bao gồm hai giai đoạn kế tiếp nhau bởi vì sự va chạm đồng thời ba phân tử rất khó thực hiện.

Với anken có nối đôi liên hợp với vòng thơm thì sẽ xảy ra cộng hợp *syn*, hoặc cộng hợp lẫn lộn *syn* - *anti* hiđro halogenua :



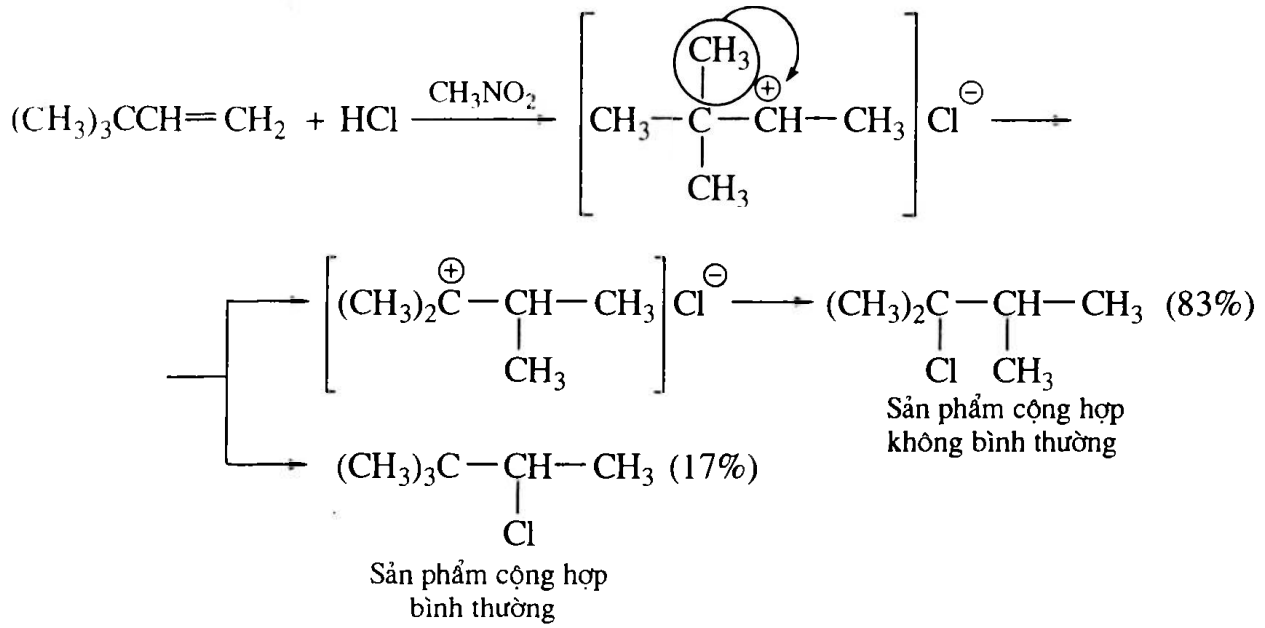
Cộng hợp *syn* là quá trình chủ yếu của các đồng phân *cis, trans* của phenylprop-1-en, 1-phenyl-4-ankylxiclohexen, axenaphtilen, inđen. Động học của phản ứng trong trường hợp này thường được mô tả bằng phương trình bậc hai đơn giản v = k [anken] [HX], nghĩa là tương ứng với cơ chế lưỡng phân tử A_E2, trong cơ chế này tạo thành cặp ion, đó là cacbocation và ion halogenua.

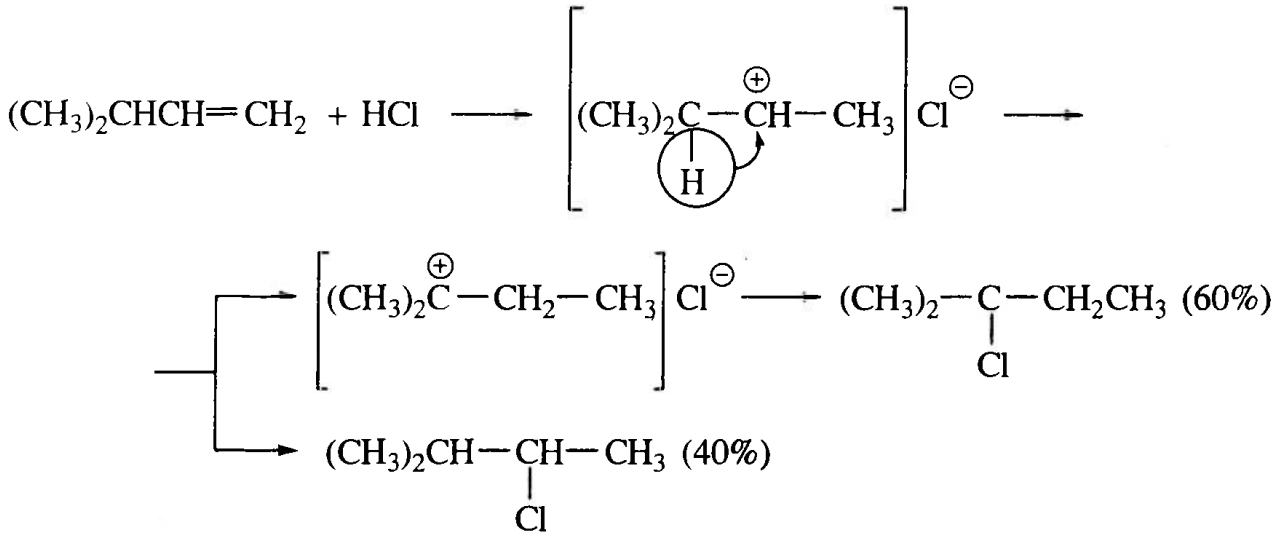
$$ArCH=CHR + HX \longrightarrow \underset{\text{Cặp ion}}{Ar\overset{+}{C}H-CH_2-R} \longrightarrow ArCH(X)-CH_2R$$

Phản ứng hiđrohalogen hóa anken theo cơ chế A_E2 được đặc trưng bằng sự cạnh tranh của quá trình cộng hợp liên hoàn và chuyển vị bởi vì hợp chất trung gian được tạo thành là cacbocation hoặc cặp ion.

$$C_6H_5-CH=CH_2 + HCl \xrightarrow{CH_3COOH} \underset{(86\%)}{C_6H_5CH(Cl)-CH_3} + \underset{(14\%)}{C_6H_5CH(OCOCH_3)-CH_3}$$

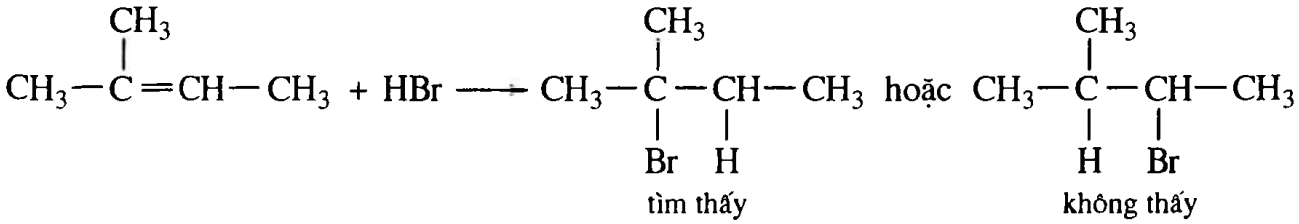
Thí dụ về sự chuyển vị nhóm ankyl hoặc ion hiđrua có thể lấy phản ứng hiđrohalogen hóa *tert*-butyletilen và isopropyletilen :



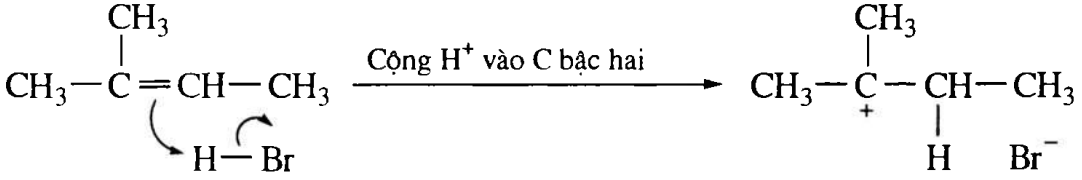


Sự định hướng của phản ứng cộng : quy tắc Maccopnhicop

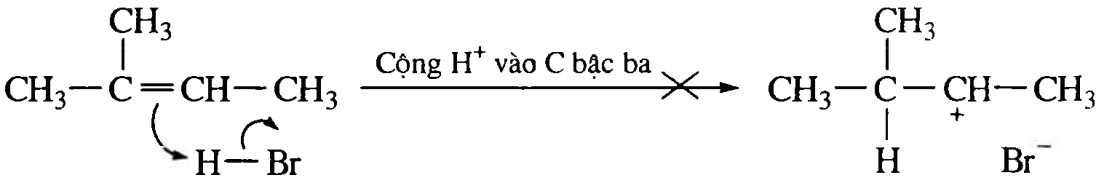
Khác với tác nhân electrophin đối xứng, hiđro halogenua là tác nhân electrophin không đối xứng. Việc cộng hợp tác nhân electrophin không đối xứng (HBr, ICl, H_2O, $Hg(OAc)_2$...) vào anken không đối xứng sẽ sinh ra hỗn hợp các sản phẩm khác nhau. Tuy nhiên, trong thực tế thường chỉ tạo thành một sản phẩm.



Giai đoạn đầu tiên là proton hóa nối đôi. Nếu proton cộng vào cacbon bậc hai, sẽ được cacbocation bậc ba :

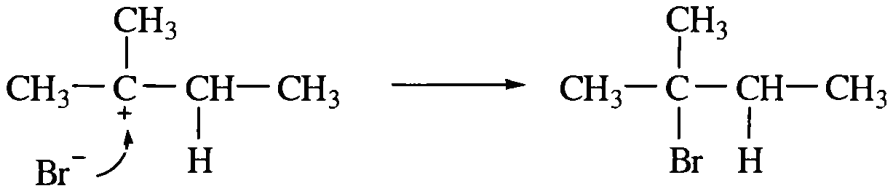


Nếu proton cộng vào cacbon bậc ba sẽ được cacbocation bậc hai :



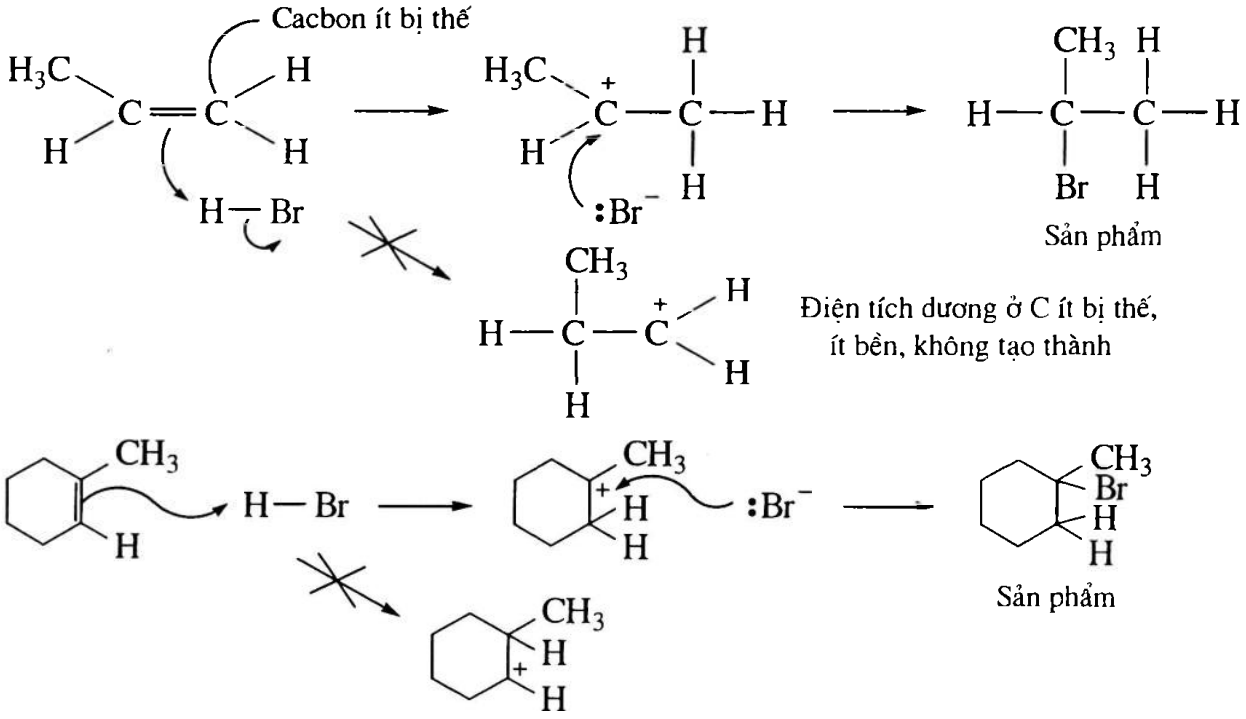
Cacbocation bậc ba bền hơn nên phản ứng thứ nhất được ưu tiên tạo thành.

Nửa thứ hai của cơ chế cho thấy sản phẩm cuối của phản ứng của 2-metylbut-2-en với HBr :



Chú ý rằng, sự proton hóa một nguyên tử cacbon của nối đôi sẽ cho cacbocation ở nguyên tử cacbon không bị proton hóa. Do đó, proton cộng vào nguyên tử cacbon ít bị thế nhất để cho cacbocation được thế nhiều nhất (cacbocation bền hơn).

Thí dụ :



Như vậy, cộng HBr là *đặc thù vùng*, bởi vì trong mỗi trường hợp chỉ tìm thấy một sự định hướng.

Vladimia Maccopnhicop*), người đầu tiên năm 1869 đề ra hướng cộng hợp HBr vào anken. Quy tắc Maccopnhicop : *cộng axit có proton vào nối đôi của anken dẫn đến sản phẩm mà proton liên kết với cacbon chứa nhiều nguyên tử hiđro nhất.*

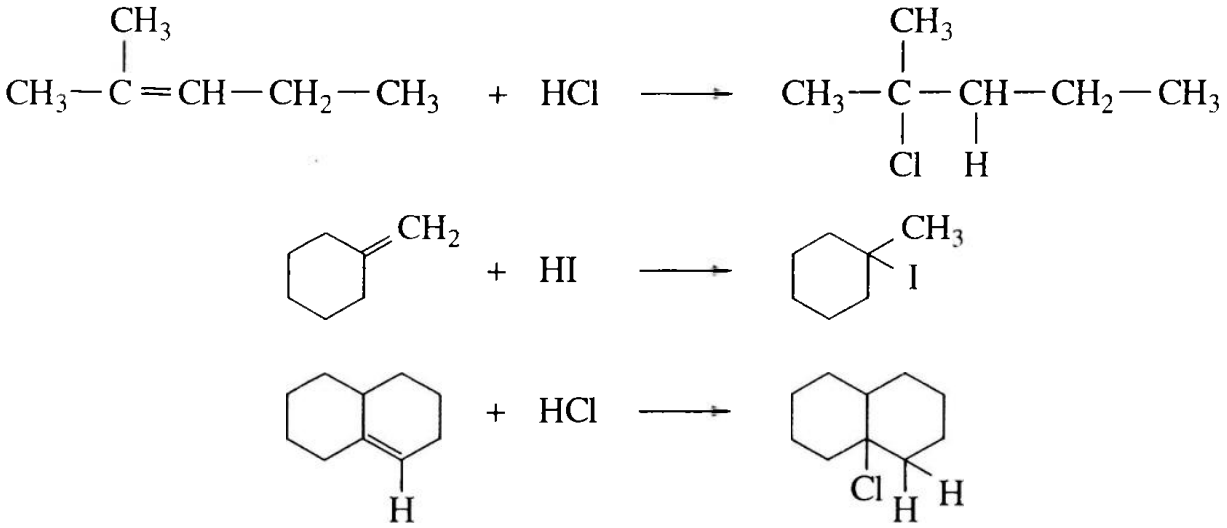
---

*) *Maccopnhicop V. (Vladimir Vaxilevich Markovnikov : 1837 – 1904), nhà hóa học Nga, ông phát triển thuyết cấu tạo hóa học của A.M. Butlerop, nghiên cứu ảnh hưởng qua lại của các nguyên tử trong hợp chất hữu cơ, đề ra quy tắc của phản ứng cộng hợp vào anken.*

Đây là phát biểu đầu tiên của quy tắc Maccopnhicop. Chúng ta thường chú ý đến sự cộng hợp electrophin vào nối đôi của anken. Quy tắc Maccopnhicop có thể mở rộng cho các cộng hợp khác trên cơ sở cộng electrophin tạo thành cacbocation bền vững nhất.

Quy tắc Maccopnhicop (mở rộng) : **Khi cộng electrophin vào anken, tác nhân electrophin cộng theo cách tạo thành hợp chất trung gian bền vững nhất.**

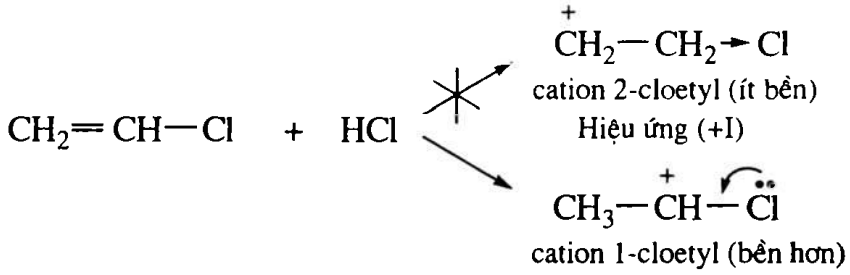
Giống như HBr, cả HCl lẫn HI cũng cộng vào nối đôi của anken và tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Thí dụ :



Khi cộng HCl vào $CF_3 - CH = CH_2$ sẽ nhận được sản phẩm "ngược với Maccopnhicop" $CF_3CH_2CH_2Cl$. Điều đó là do cation $CF_3\overset{+}{C}HCH_3$ ít bền hơn cation $CF_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ do hiệu ứng – I mạnh của nhóm CF_3. Tuy có ưu thế tạo thành cation $CF_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ nhưng do hiệu ứng cảm ứng của nhóm CF_3 làm giảm tính ổn định của nó nên việc cộng hợp HCl vào triflometyletilen xảy ra chậm hơn nhiều so với việc cộng hợp vào etilen không thế. Tương tự như thế, cation vinyltriankyl amoni cộng HBr cũng ngược với Maccopnhicop.

$$R_3N^+ - CH = CH_2 + HBr \longrightarrow R_3N^+ - CH_2 - CH_2Br$$

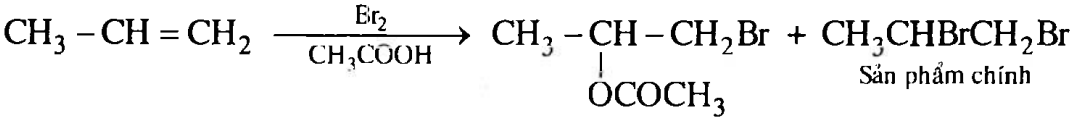
Vinyl clorua $CH_2 = CH - Cl$ luôn luôn cho sản phẩm Maccopnhicop. Thí dụ khi cộng với HCl chỉ tạo thành 1,1-đicloetan (*gem*-điclorua) CH_3CHCl_2. Clo tương tự nhóm CF_3 do hiệu ứng – I mạnh, theo nguyên nhân này cứ tưởng rằng khi cộng hợp sẽ định hướng ngược với Maccopnhicop. Bởi vì cation $\overset{+}{C}H_2CH_2Cl$ phải bền hơn $CH_3\overset{+}{C}HCl$. Tuy nhiên, khác với CF_3, ở đây có hiệu ứng +C vì clo có cặp electron không chia sẻ và có sự liên hợp n - π $CH_2 = CH \rightarrow \ddot{Cl}$. Thực nghiệm chứng minh rằng giá trị của hiệu ứng liên hợp hoàn toàn đủ để hạ thấp năng lượng của cation 1-cloetyl so với mức năng lượng của cation 2-cloetyl, trong đó hiệu ứng (+I) không thể hiện :



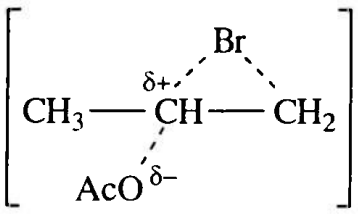
Hơn nữa, trong cùng một điều kiện thì việc cộng hợp vào vinyl clorua xảy ra chậm hơn cộng vào etilen, nghĩa là tổng hiệu ứng thì clo vẫn là nhóm thế hút electron so với hiđro, còn cation 1-cloetyl ít bền hơn $C_2H_5^+$. Tính chất này của vinyl clorua hoàn toàn tương tự với tính chất của clobenzen trong phản ứng thế electrophin (x. chương 4).

Việc cộng hợp HX vào anken có nhóm thế (– I) mạnh, thí dụ vào $CH_2 = CH - C \equiv N$ phải xảy ra ngược với quy tắc Maccopnhicop. Tuy nhiên, trong trường hợp này nối đôi bị phản hoạt hóa mạnh đối với tác nhân electrophin nên phản ứng chỉ xảy ra trong điều kiện khắc nghiệt.

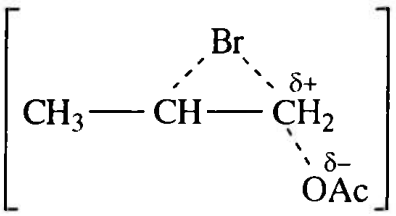
Để kết luận phần này, có thể nhận xét rằng quy tắc Maccopnhicop được dùng cho các phản ứng xảy ra qua ion cầu nối halogeni. Thí dụ, khi brom hóa propilen trong axit axetic, sản phẩm phụ sẽ là 1-brom-2-axetat propan.



Trong trường hợp này trạng thái chuyển tiếp của giai đoạn tạo thành sản phẩm cộng hợp có đặc trưng cacbocation được biểu diễn rõ ràng và vì vậy sẽ tạo thành 2-axetat chứ không phải 1-axetat.



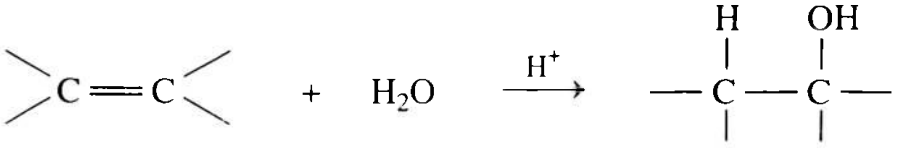
Trạng thái chuyển tiếp bền hơn



Trạng thái chuyển tiếp ít bền

c) Cộng nước - Hiđrat hóa anken

Anken có thể phản ứng với nước khi có axit mạnh làm xúc tác để tạo thành ancol. Đây là phản ứng hiđrat hóa (cộng nước), với nguyên tử hiđro cộng vào một nguyên tử cacbon và nhóm hiđroxi cộng vào nguyên tử kia.



Anken

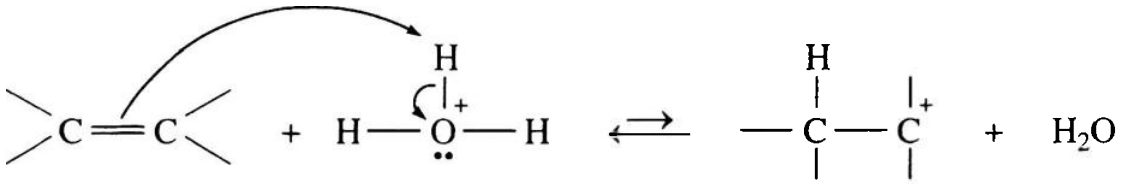
Ancol

Phản ứng hiđrat hóa được hoàn thành nhờ cộng một lượng dư nước để chuyển cân bằng về phía tạo ancol.

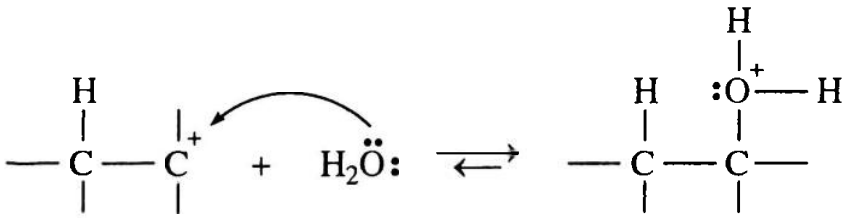
c_1) Cơ chế hiđrat hóa

Với xúc tác axit, phản ứng hiđrat hóa có thể xảy ra qua ba giai đoạn sau :

Giai đoạn 1 : Proton hóa nối đôi để tạo thành cacbocation, giống như các phản ứng mà giai đoạn đầu tiên là cộng hợp tác nhân electrophin khác, thí dụ HBr.



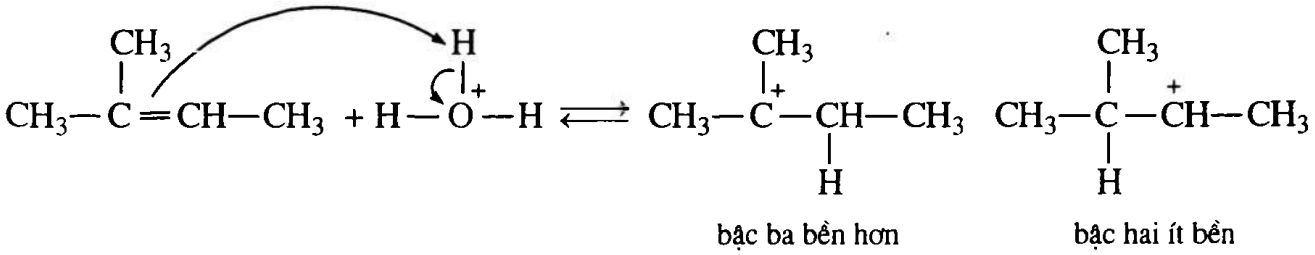
Giai đoạn 2 : Nước tấn công vào cacbocation được hình thành ở giai đoạn 1. Nước là dung môi để hiđrat hóa (axit loãng) và đó là tác nhân nucleophin rẻ nhất. Sản phẩm của giai đoạn hai là ancol được proton hóa.



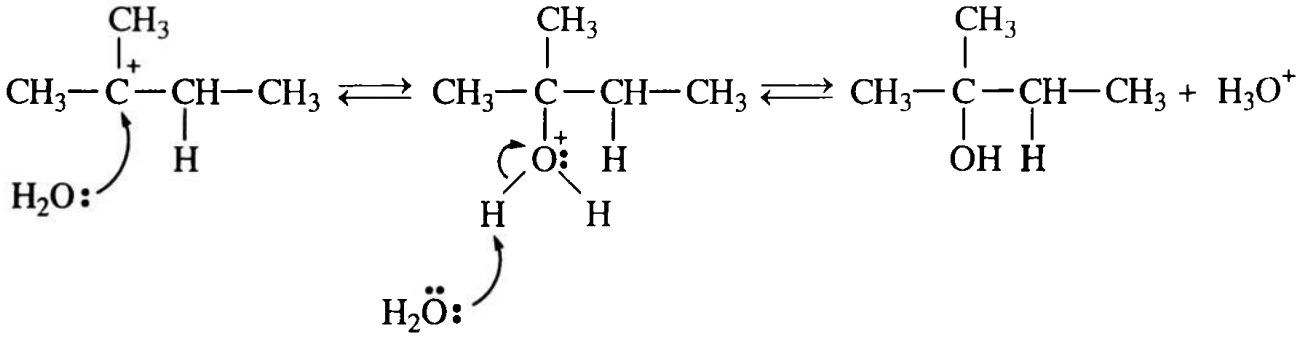
Giai đoạn 3 : Proton chuyển từ ancol proton hóa sang nước, tái tạo lại xúc tác proton được dùng ở giai đoạn 1.

c_2) Hướng của phản ứng hiđrat hóa

Giai đoạn 1 của cơ chế hiđrat hóa tương tự với giai đoạn đầu tiên trong quá trình cộng hợp HBr, HCl hoặc HI. Hãy xem xét sự hiđrat hóa 2-metylbut-2-en.



Proton cộng vào C ít nhóm thế của nối đôi, điện tích dương xuất hiện ở C có nhiều nhóm thế. Nước tấn công cacbocation để cho ancol proton hóa.



Ancol proton hóa

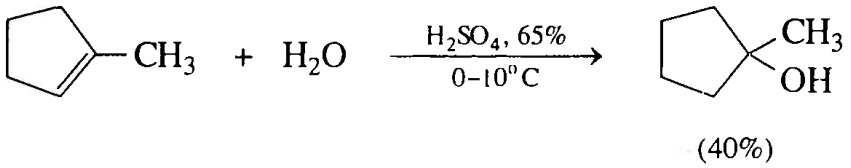
Phản ứng tuân theo quy tắc Maccopnhicop, proton cộng vào cacbon bị hiđro hóa nhiều nhất (ở đây là ít bị thế nhất) và nhóm – OH cộng vào cacbon có nhiều nhóm thế nhất.

Lưu ý rằng nhóm ankyl bậc hai của cacbocation có khuynh hướng chuyển vị làm cản trở việc sử dụng phương pháp hiđrat hóa để điều chế ancol bậc hai.

$$C_3H_7CH_2CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow[85\text{–}100^oC,\ 3\ \text{giờ}]{HCOOH,\ HClO_4} \underset{(66\%)}{C_3H_7CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3} + \underset{(34\%)}{C_3H_7\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3}$$

Trong phòng thí nghiệm phản ứng này được dùng chỉ để điều chế ancol bậc ba :

$$(CH_3)_2C=CH_2 + H_2O \xrightarrow[10\text{–}20^oC]{H_2SO_4,\ 65\%} \underset{(45\%)}{(CH_3)_3COH}$$



(40%)

Hiđrat hóa các anken đơn giản như etilen, propilen là phương pháp công nghiệp quan trọng để điều chế etanol và ancol isopropylic :

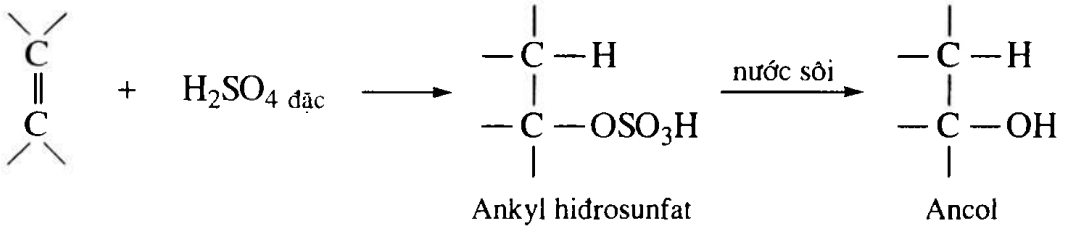
$$CH_2=CH_2 + HOH \xrightarrow[300^oC,\ 70\ \text{atm}]{H_3PO_4/SiO_2} \underset{(95\%)}{CH_3CH_2OH}$$

$$CH_3CH=CH_2 + HOH \xrightarrow[250^oC,\ 40\ \text{atm}]{H_3PO_4/SiO_2} \underset{(95\%)}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3}$$

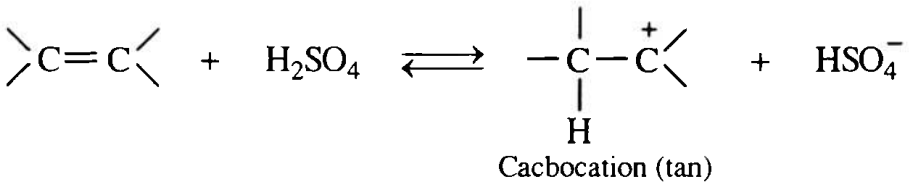
d) Hiđrat hóa gián tiếp anken

Nhiều anken không dễ dàng bị hiđrat hóa trong dung dịch axit loãng vì hầu như chúng không tan trong nước. Hai phương pháp khác có thể dùng để hình thành ancol theo Maccopnhicop từ anken là : Cộng axit sunfuric rồi thủy phân và oximecuri hóa - đemecuri hóa. Thực ra, các phản ứng này cung cấp phương tiện hiđrat hóa trong trường hợp khó khăn.

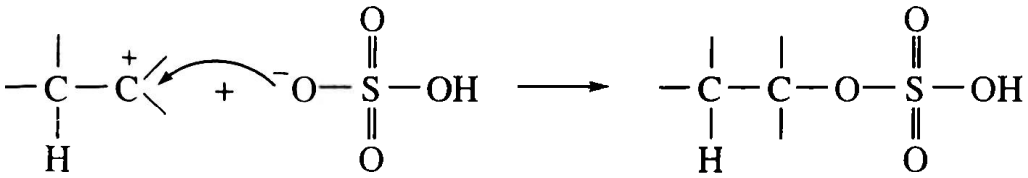
d_1) Cộng axit sunfuric, sau đó thủy phân



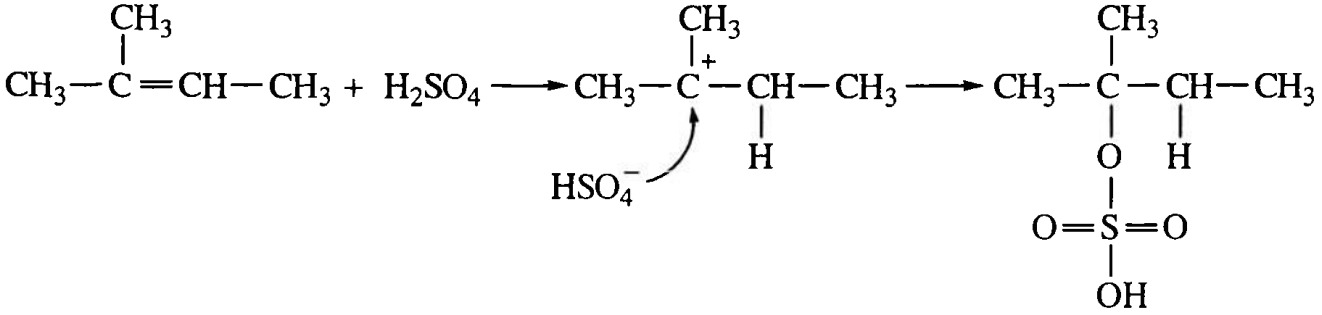
Anken phản ứng và tan trong axit sunfuric đặc. Axit sunfuric proton hóa anken và tạo thành cacbocation tan :



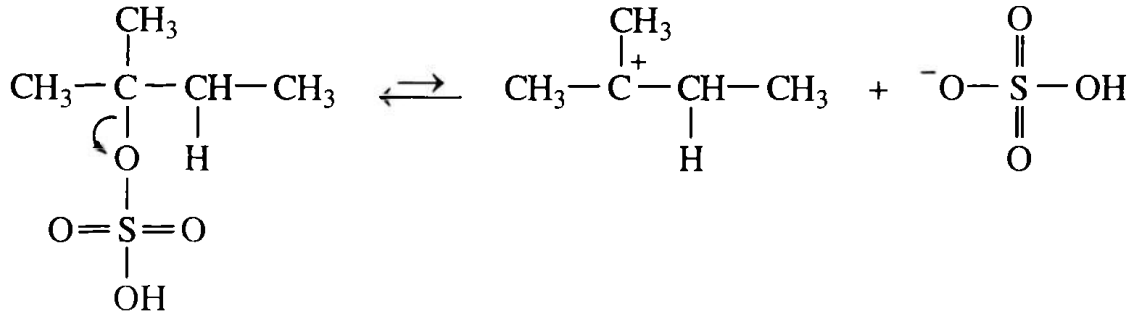
Sự proton hóa này xảy ra trong axit sunfuric đặc, trong đó tác nhân nucleophin chỉ là ion bisunfat HSO_4^-. Bisunfat là tác nhân nucleophin yếu nhưng cacbocation là tác nhân electrophin mạnh. Sự tấn công của bisunfat sẽ cho ankyl hiđrosunfat.

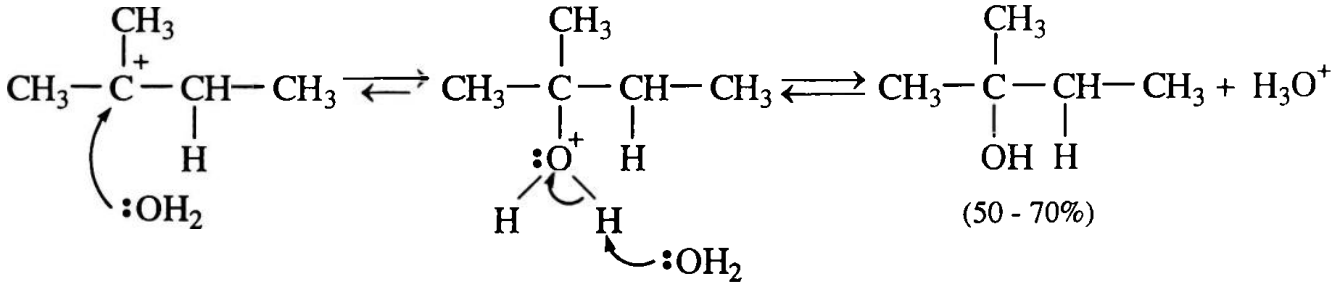


Chúng ta hãy xem xét việc cộng axit sunfuric vào 2-metylbut-2-en. Proton cộng vào giai đoạn đầu (theo quy tắc Maccopnhicop) tiếp theo là sự tấn công của ion bisunfat. Toàn bộ phản ứng là cộng electrophin của axit sunfuric vào nối đôi tuân theo quy tắc Maccopnhicop.



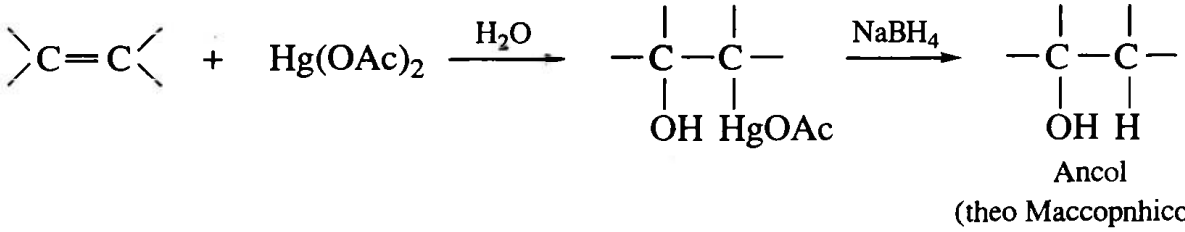
Ankyl hiđrosunfat có thể chuyển thành ancol khi đun sôi trong nước. Sự thế thường theo phản ứng S_N1 với ion bisunfat là nhóm đi ra. Sự ion hóa cho cacbocation nhanh chóng bị dung môi (nước) tấn công để cho ancol, sản phẩm cũng giống như khi hiđrat hóa trực tiếp với xúc tác axit.



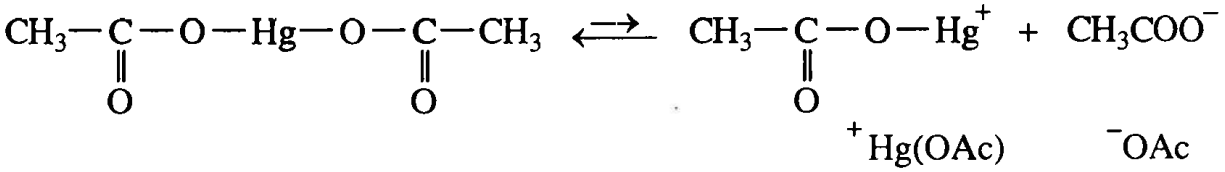


d_2) Oximecuri hóa - đemecuri hóa

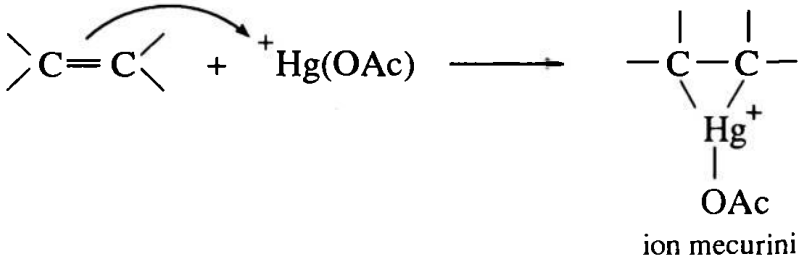
Oximecuri hóa - đemecuri hóa là phương pháp khác để chuyển anken thành ancol theo quy tắc Maccopnhicop nhưng không hình thành cacbocation tự do nên không có chuyển vị :



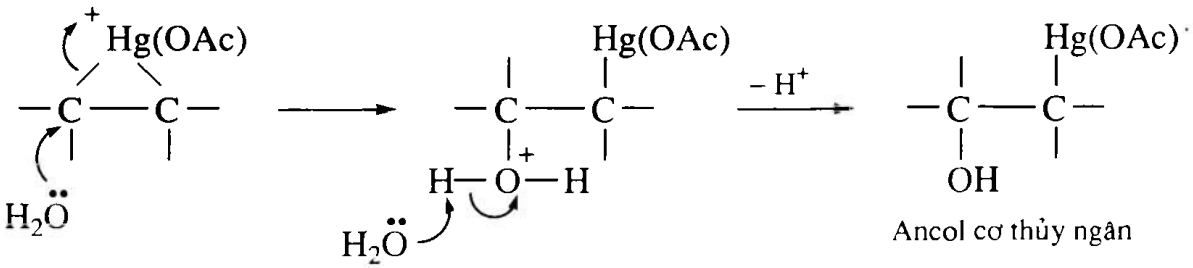
Tác nhân mercuri hóa là mercuri axetat $Hg(OCOCH_3)_2$ viết tắt là $Hg(OAc)_2$. Có nhiều cách biểu diễn tác nhân electrophin, nhưng đơn giản nhất là sự phân ly mecuri axetat thành tiểu phân mecuri tích điện dương $^+Hg(OAc)$.



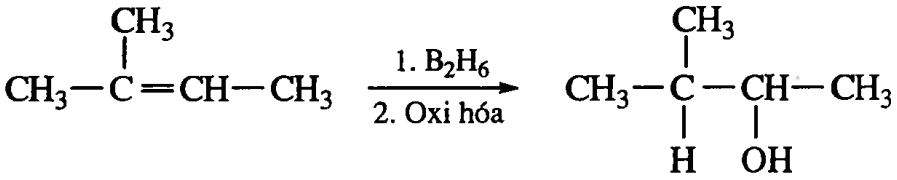
Oximecuri hóa bao gồm sự tấn công electrophin của tiểu phân mecuri mang điện dương vào nối đôi. Sản phẩm là ion mecurini, đó là cation cơ kim chứa vòng ba :



Thông thường, việc mecuri hóa xảy ra trong dung dịch chứa nước và dung môi hữu cơ để hoà tan anken. Nước tấn công vào ion mecurini, sau khi tách loại proton sẽ cho ancol cơ thuỷ ngân.

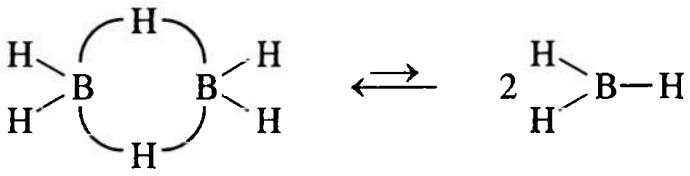


Hiđrat hóa ngược với quy tắc Maccopnhicop chỉ có thể được thực hiện khi dùng tá nhân điboran (B_2H_6) cộng vào anken tạo thành ankylboran, rồi oxi hóa tiếp theo để tạ thành ancol ngược với quy tắc Maccopnhicop. Phát minh này của H.C. Brao*) đã mở ra mộ hướng nghiên cứu rộng lớn về hóa học boran.



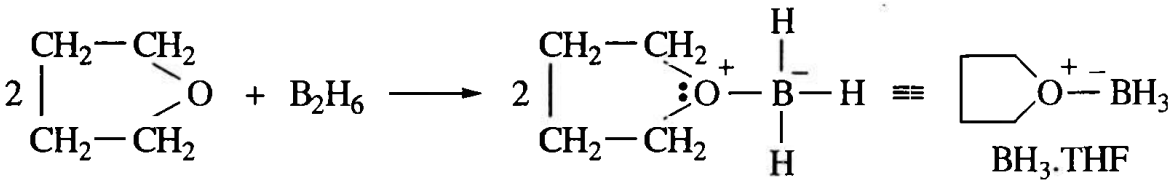
3-Metylbutan-2-ol
(> 90%)

Điboran (B_2H_6) là hợp chất đime của hai phân tử boran (BH_3). Liên kết trong đibora không quy ước mà dùng liên kết ba trung tâm (hình quả chuối) với các proton ở giữ chúng. Điboran cân bằng với lượng nhỏ boran.

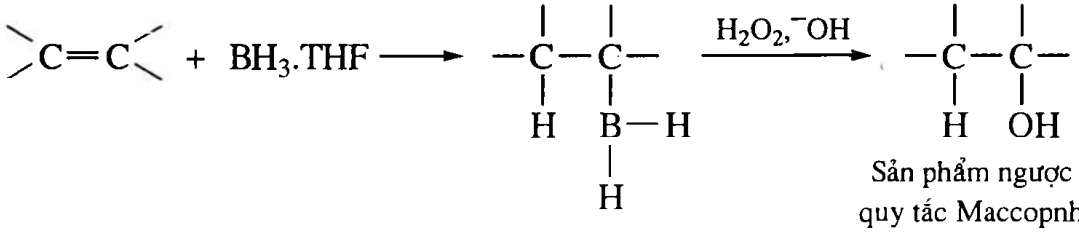


Điboran Boran

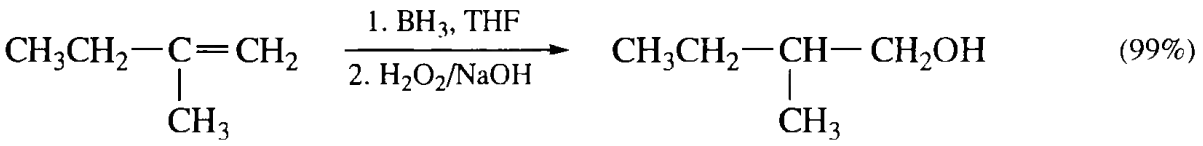
Điboran là tác nhân không thuận lợi : độc, dễ bắt lửa và là khí dễ nổ, vì thế người t dùng với tetrahiđrofuran (THF). Phức này phản ứng giống điboran, hơn nữa đó là dung dịc dễ đo lường và vận chuyển.



Tác nhân BH_3.THF là dạng boran thường dùng trong hóa hữu cơ. BH_3 cộng vào liê kết đôi của anken cho ankylboran. Hiđro peoxit bazơ oxi hóa ankylboran đến ancol. Nh vậy, thực chất của quá trình hiđro bo hóa - oxi hóa chuyển hóa anken đến ancol là nhờ c sự cộng nước vào liên kết đôi theo hướng ngược với quy tắc Maccopnhicop.

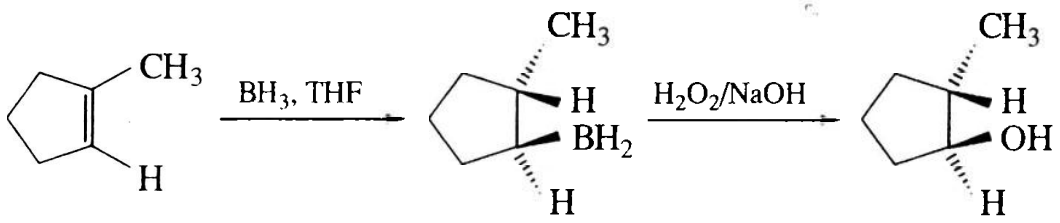


Sản phẩm ngược với
quy tắc Maccopnhicop



(99%)

*) *Brao H.C. (Herbert Charles Brown ; 1912-2004), nhà hóa học Hoa Kỳ, ông đi tiên phong trong nghiên cứ các hợp chất vô cơ và hữu cơ của bo. Các boran hữu cơ do Brao tìm ra là các tác nhân mạnh và đa năng củ tổng hợp hữu cơ. Giải thưởng Noben hóa học năm 1979 (cùng với nhà hoa học Đức G.Wittig).*

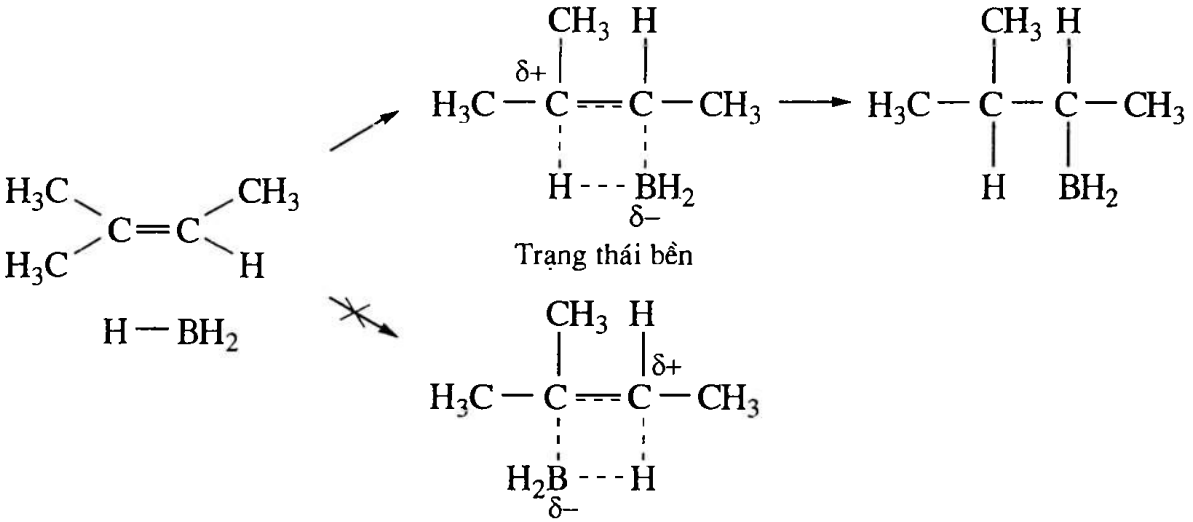


1-Metylxiclopenten *trans*-2-Metylxiclopentanol (85%)

e_1) Cơ chế của sự hiđro bo hóa

Boran là hợp chất thiếu hụt electron. Nó chỉ có 6 electron hóa trị và nguyên tử bo không đủ một bát tử. Do thiếu hụt electron, BH_3 là một tác nhân electrophin mạnh, và có thể cộng hợp vào nối đôi. Phản ứng hiđro bo hóa này xảy ra một giai đoạn, với nguyên tử bo cộng vào đầu của nối đôi bị thế ít hơn.

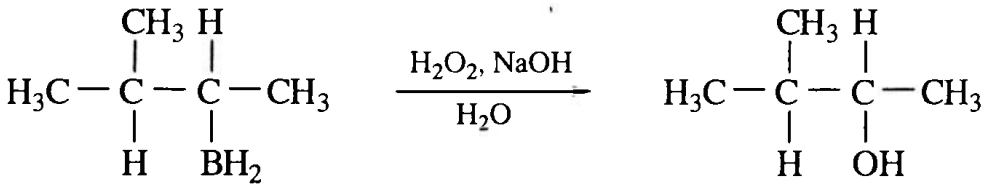
Ở trạng thái chuyển tiếp, nguyên tử bo electrophin chiếm lấy electron ở liên kết π và cacbon kia của nối đôi mang một phần điện tích dương. Điện tích riêng phần càng bền nếu cacbon có nhiều nhóm thế. Sản phẩm cho thấy bo liên kết với cacbon có ít nhóm thế và hiđro liên kết với cacbon có nhiều nhóm thế.



Trạng thái bền

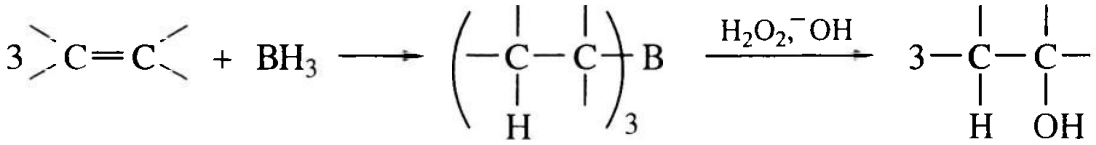
Trạng thái kém bền

Giai đoạn thứ hai là oxi hóa nguyên tử bo, tách nó khỏi nguyên tử cacbon và thay nhóm hiđroxi (– OH) vào đó. Dùng dung dịch natri hiđroxit và hiđro peoxit để oxi hóa.



e_2) Hệ số tỉ lượng của hiđro bo hóa (hệ số hợp thức)

Chúng ta biết rằng cứ 3 mol anken sẽ phản ứng với 1 mol BH_3. Mỗi liên kết B – H sẽ cộng vào nối đôi của anken. Đầu tiên hình thành ankylboran, với phân tử thứ hai là điankylboran và phân tử thứ ba là triankylboran.



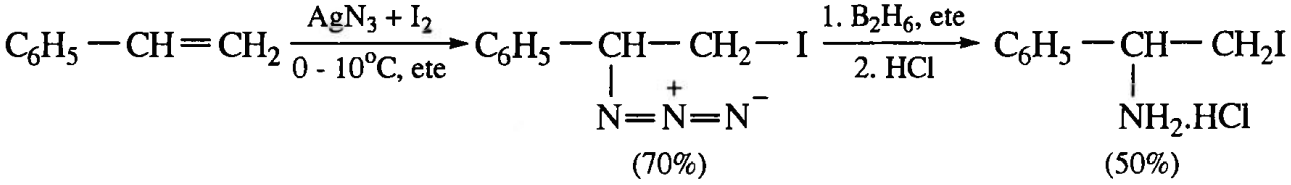
f) Cộng các tác nhân electrophin khác

Nhiều tác nhân electrophin khác cũng cộng vào nối đôi anken, thí dụ :

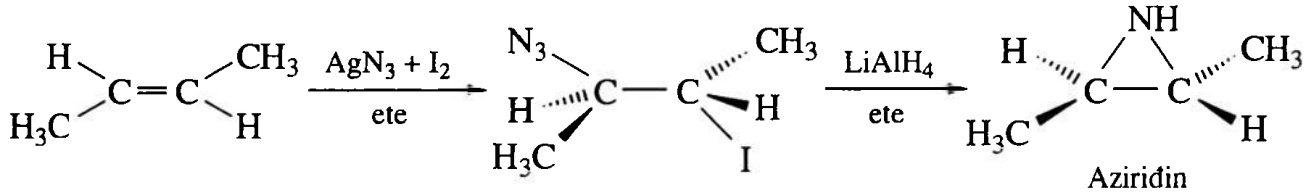
bromazit : $\overset{\delta+}{Br}-\overset{\delta-}{N_3}$; iođazit : $\overset{\delta+}{I}-\overset{\delta-}{N_3}$;iođisoxianat : $\overset{\delta+}{I}-\overset{\delta-}{N}=C=O$;

nitrosyl clorua : $\overset{\delta+}{Cl}-\overset{\delta-}{N}=O$; $C_6H_5I(OAc)_2$ và RSeCl.

Trong phản ứng cộng hợp này, azit, isoxianat, thioxianat đóng vai trò như ion halogenua. Sự cộng hợp IN_3, BrN_3, và INCO có ý nghĩa trong tổng hợp hữu cơ vì nhóm azit có thể khử đến amin nhờ điboran B_2H_6 hoặc hiđro hóa với sự có mặt paladi/bari cacbonat. Bản thân iođazit có thể điều chế trong dung dịch ete khi xử lý bạc azit với iod ở 0 – 10°C.



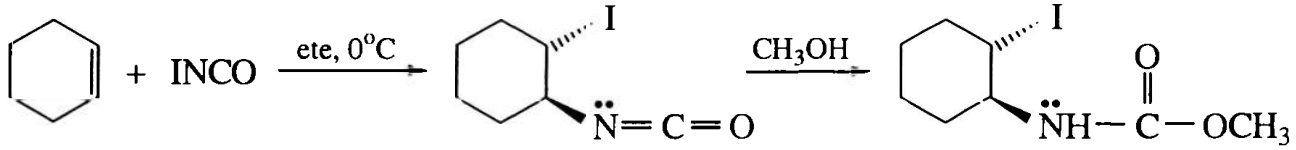
Iođazit IN_3 cộng hợp *anti* vào nối đôi và tuân theo quy tắc Maccopnhicop :

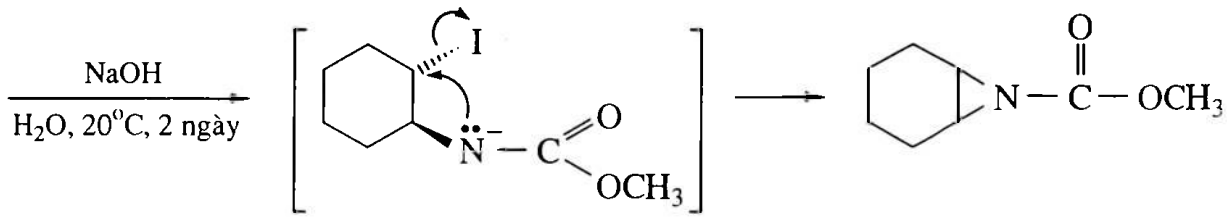


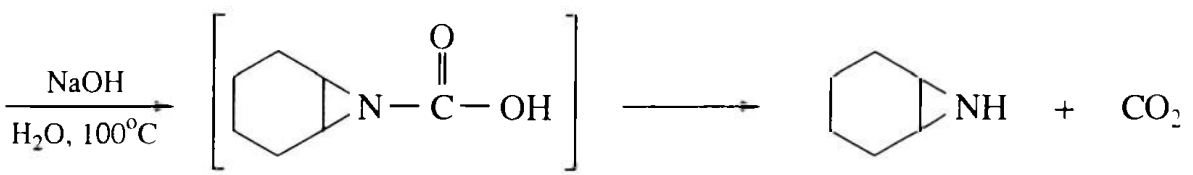
Iođisoxianat, I – N = C = O được điều chế từ bạc xianat và iod trong ete. Khác với iođazit (là chất nổ nguy hiểm), iođisoxianat là tác nhân tương đối bền và có thể tách riêng được.

$$2AgOCN + 2I_2 \xrightarrow{\text{ete, } 0^oC} 2I-N=C=O + 2AgI$$

Cộng hợp iođisoxianat vào nối đôi trong metanol sẽ được cacbamat, sau khi xử lý với kiềm sẽ nhận được aziriđin.



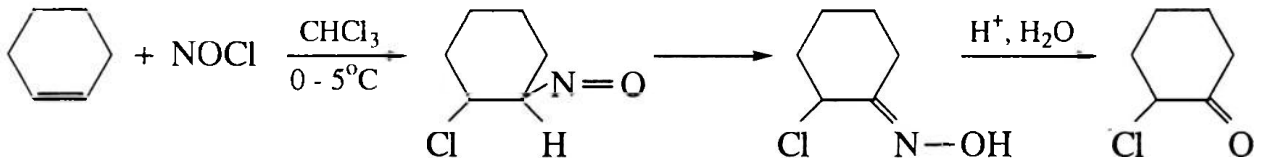




2,3-Tetrametylenaziriđin
(90%)

Như vậy, đây là phương pháp đơn giản để điều chế aziriđin - hợp chất dị vòng chứa nitơ đơn giản nhất.

Khi cộng hợp nitrosyl clorua vào nối đôi sẽ nhận được hợp chất β-halogenonitroso, hợp chất này chỉ bền khi nhóm nitroso ở nguyên tử cacbon bậc ba. Nếu nhóm nitroso ở nguyên tử cacbon bậc hai hoặc bậc một thì nó dễ đồng phân hóa thành oxim. Thủy phân oxim sẽ nhận được xeton. Bằng quá trình cộng hợp hai giai đoạn NOCl vào xicloanken và thủy phân axit chúng ta sẽ nhận được α-cloxicloankanon.

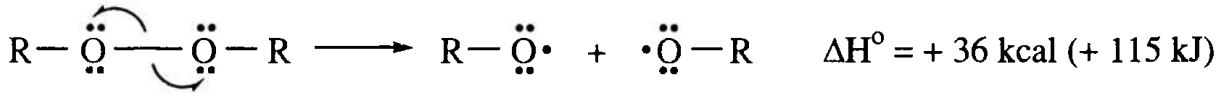


Hóa lập thể của phản ứng cộng hợp nitrosyl clorua vào nối đôi dễ dàng thay đổi nếu thay đổi bản chất của dung môi. Thí dụ trong SO_2 lỏng sẽ có cộng hợp *anti* vào xiclohexen, còn trong tricloetilen sẽ có cộng hợp *syn*.

3.6.2 Phản ứng cộng gốc

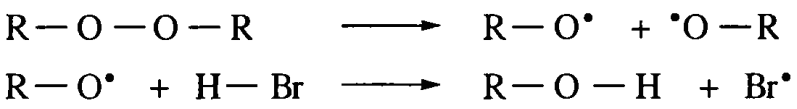
a) Cộng gốc tự do của HBr. Cộng ngược quy tắc Maccopnhicop

Năm 1933, M.S. Kharasch và F.W. Mayo đã chỉ ra rằng sản phẩm cộng ngược với quy tắc Maccopnhicop chỉ có được khi cộng hợp HBr (chứ không phải HCl hoặc HI) và có mặt peoxit. Peoxit sinh ra gốc tự do, tác động như là chất xúc tác thúc đẩy sự cộng hợp, là nguyên nhân của việc thực hiện một cơ chế khác. Liên kết oxi – oxi trong peoxit khá yếu, nó có thể bị gãy để cho hai gốc.

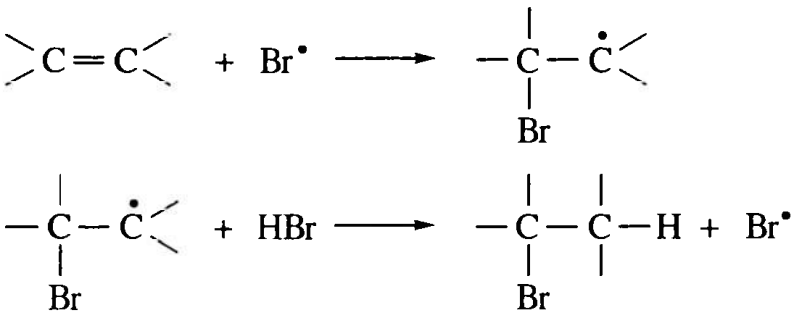


Gốc ankoxi (R – O•) xúc tác cho sự cộng hợp ngược với quy tắc Maccopnhicop. Cơ chế như sau :

Khơi mào

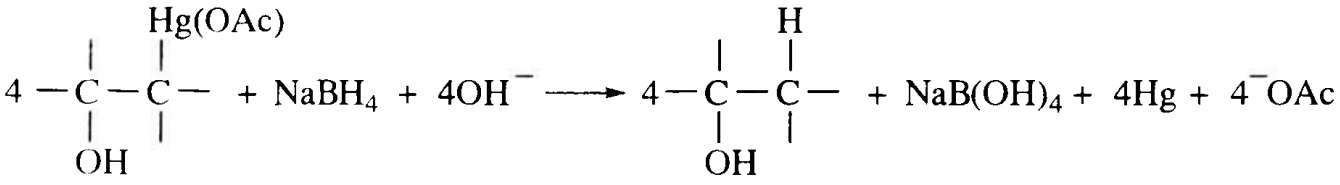


Phát triển mạch



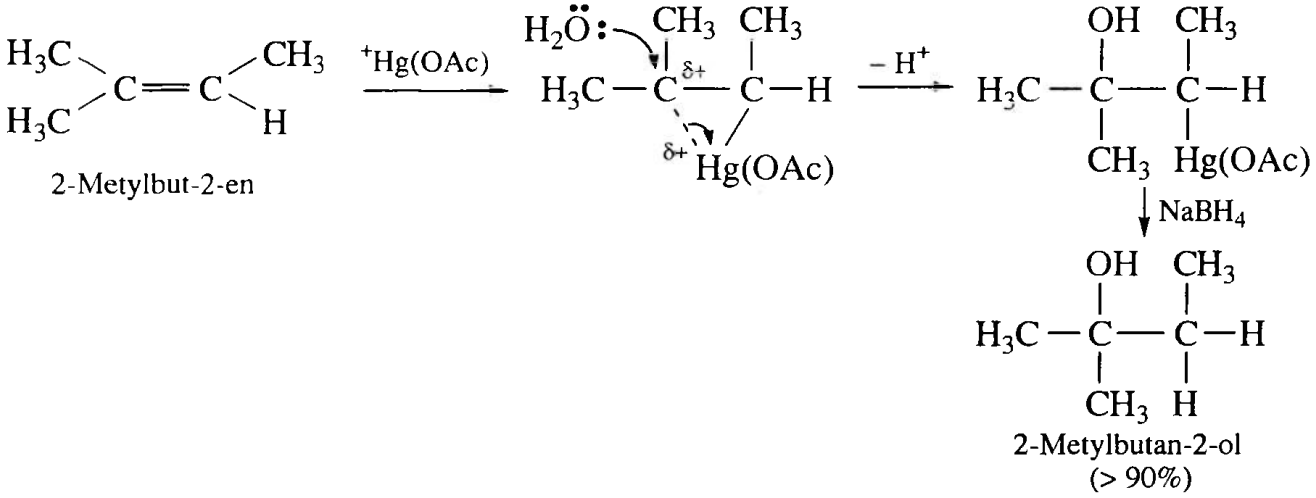
Chúng ta hãy xem từng giai đoạn riêng rẽ. Ở giai đoạn khơi mào, gốc tự do được sinh ra từ peoxit phản ứng với HBr để hình thành gốc brom.

Giai đoạn thứ hai là đemecuri hóa để hình thành ancol.



Natri bo hiđrua ($NaBH_4$, một tác nhân khử) thế chỗ của nhóm thủy ngân axetat bằng H.

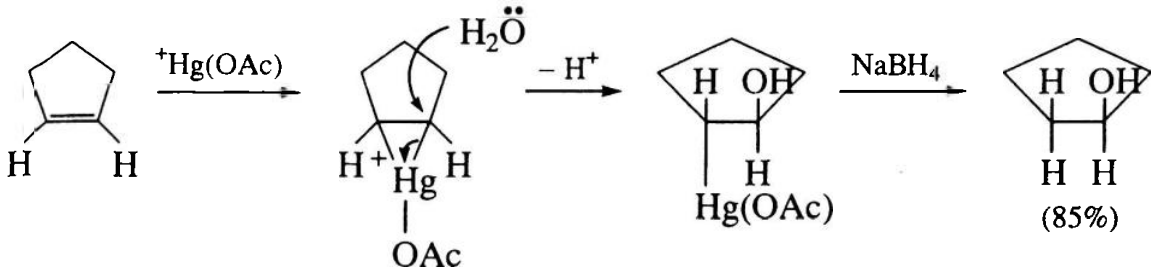
Oximecuri hóa - đemecuri hóa anken không đối xứng sẽ cho sản phẩm cộng hợp theo Maccopnhicop :



2-Metylbut-2-en

2-Metylbutan-2-ol
(> 90%)

Cộng hợp vào xiclopenten là cộng hợp *anti* :



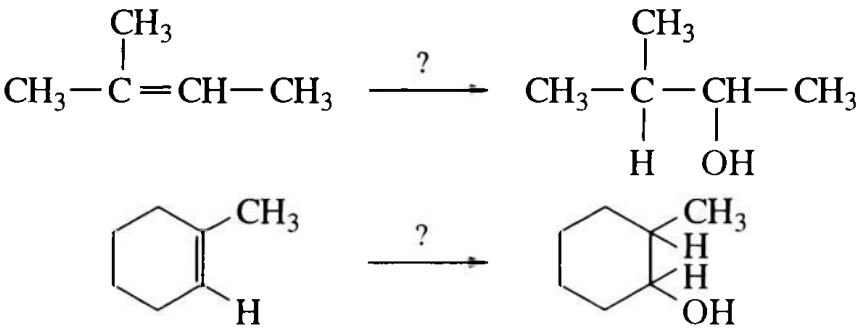
(85%)

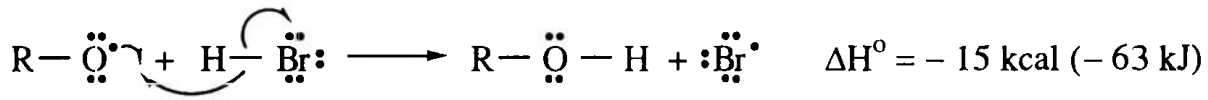
Phương pháp oximecuri hóa - đemecuri hóa cho hiệu suất cao hơn hiđrat hóa trực tiếp với xúc tác axit, loại bỏ khả năng chuyển vị và không phải tiến hành trong điều kiện khắc nghiệt như dùng axit sunfuric đặc.

e) Hiđro bo hóa anken

Nếu chúng ta muốn chuyển anken thành ancol ngược với quy tắc Maccopnhicop thì phải làm thế nào ?

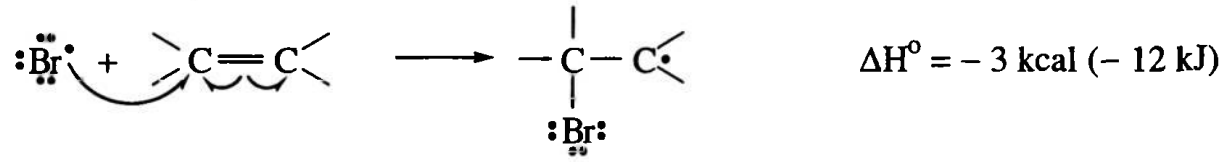
Thí dụ :





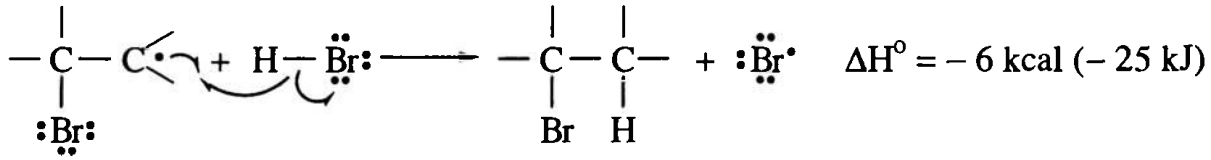
$\Delta H^o = -15$ kcal (-63 kJ)

Gốc brom thiếu hụt electron có tính electrophin. Nó cộng vào nối đôi hình thành gốc tự do mới với electron dư ở nguyên tử cacbon.



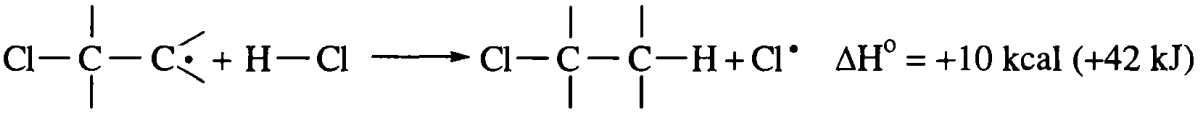
$\Delta H^o = -3$ kcal (-12 kJ)

Gốc tự do này phản ứng với phân tử HBr để sinh ra gốc brom mới



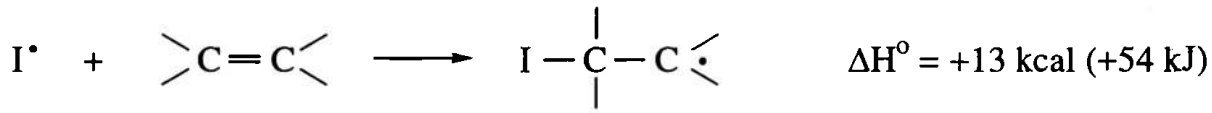
$\Delta H^o = -6$ kcal (-25 kJ)

Gốc brom sinh ra lại phản ứng với phân tử anken khác làm tiếp tục mạch phản ứng. Phản ứng của gốc ankyl với HCl thu nhiệt mạnh, vì vậy phản ứng gốc tự do dây chuyền là không hiệu quả với việc cộng HCl.



$\Delta H^o = +10$ kcal ($+42$ kJ)

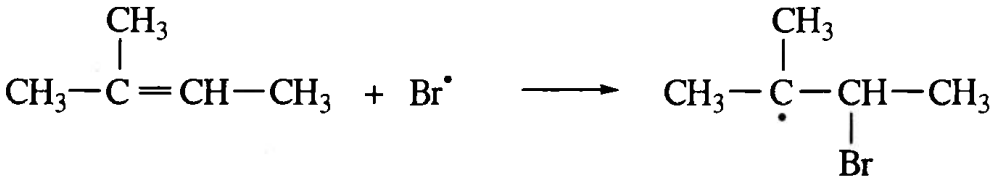
Tương tự như thế, phản ứng của iod với anken càng thu nhiệt mạnh.



$\Delta H^o = +13$ kcal ($+54$ kJ)

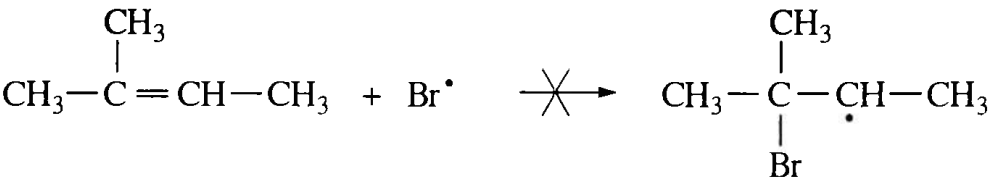
Cộng hợp gốc HBr vào anken không đối xứng

Bây giờ chúng ta cần phải giải thích sự định hướng ngược với Maccopnhicop trong phản ứng được xúc tác bằng peoxit. Khi anken không đối xứng, nếu gốc brom cộng vào cacbon bậc hai của nối đôi thì sẽ nhận được gốc bậc ba.



Gốc bậc ba (bền hơn)

Khi cộng hợp vào cacbon bậc ba sẽ hình thành gốc bậc hai ít bền hơn



Gốc bậc hai (ít bền)

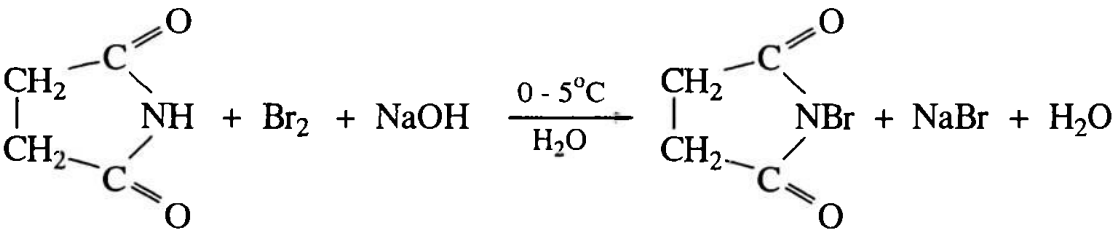
Phản ứng này tương tự phản ứng cộng proton vào anken. Tác nhân electrophin (trong trường hợp này là Br•) cộng vào cacbon ít bị thế nhất của nối đôi và electron gốc xuất hiện ở cacbon thế nhiều hơn để cho gốc tự do bền. Hợp chất trung gian phản ứng với HBr để cho sản phẩm ngược với Maccopnhicop, trong đó hiđro cộng vào cacbon ít bị hiđro hóa hơn.

Sản phẩm ngược với Maccopnhicop

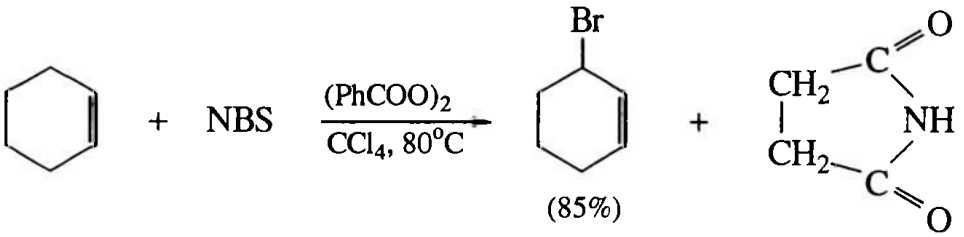
Cần chú ý rằng cả hai cơ chế của phản ứng cộng HBr vào anken không đối xứng (có hoặc không có peoxit) thì quy tắc Maccopnhicop được trình bày như sau : *Trong cả hai trường hợp, tác nhân electrophin cộng vào cacbon của nối đôi ít bị thế nhất để cho cacbocation hoặc gốc tự do bền hơn. Trong phản ứng ion, tác nhân electrophin là H^+, còn trong phản ứng gốc tự do có peoxit làm xúc tác thì tác nhân electrophin là Br•.*

b) Phản ứng brom hóa anken vào vị trí alyl

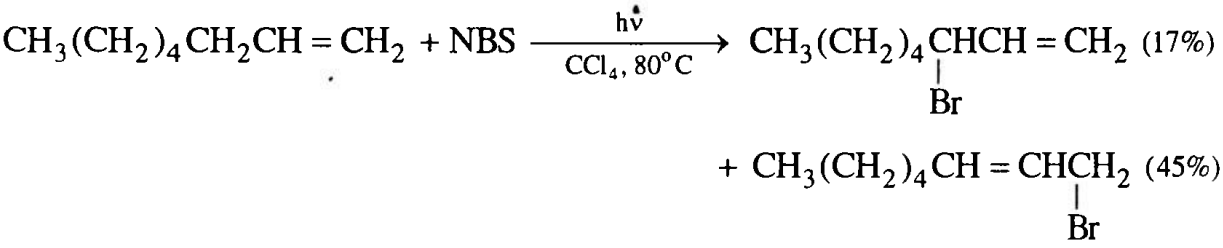
Năm 1942 K. Ziglơ đã dùng lại công trình trước kia của Vuêlơ về brom hóa anken và chỉ ra rằng phản ứng của anken với N-bromsucxinimit trong CCl_4, được khơi mào bằng peoxit là phương pháp chung để brom hóa anken vào vị trí alyl (vị trí α so với nối đôi). N–Bromsucxinimit (NBS) được điều chế khi cho sucxinimit (imit của axit sucxinic) tương tác với brom trong môi trường kiềm.



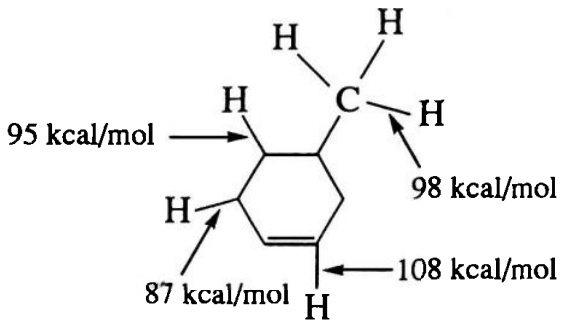
NBS brom hóa chọn lọc vào xicloanken chỉ cho dẫn xuất brom ở vị trí alyl :



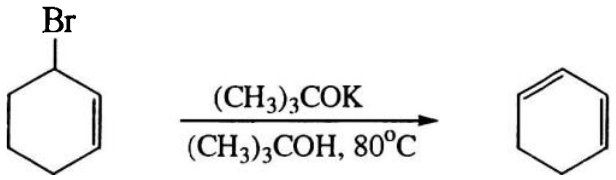
(85%)



Sở dĩ phản ứng xảy ra như trên là vì gốc alyl bền hơn cả. Với thí dụ 4-metylxiclohexen, gốc alyl bền hơn gốc bậc hai ~ 8 kcal/mol, bền hơn gốc bậc một 11 kcal/mol và bền hơn gốc vinyl 20 kcal/mol.



Xiclohexen là anken đối xứng, khi brom hóa chỉ cho một sản phẩm thế duy nhất ở vị trí alyl, sản phẩm này đặc biệt quan trọng dùng để điều chế đien liên hợp khi đehiđrohalogen hóa :



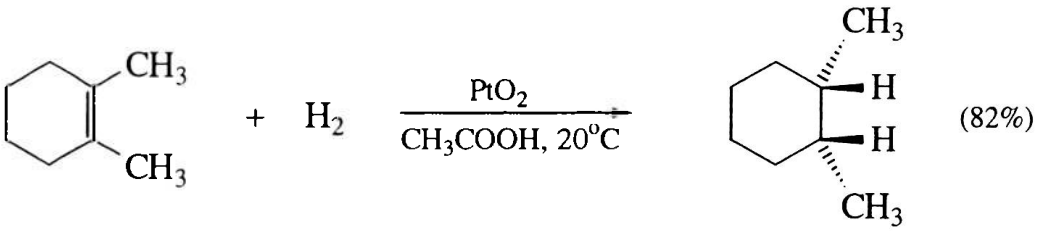
Có thể dùng closucxinimit để clo hóa vào vị trí alyl. Ngoài ra cũng có thể clo hóa trực tiếp propilen pha khí ở 400 – 500°C.

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{400-500^\circ C} ClCH_2-CH=CH_2 + HCl$$

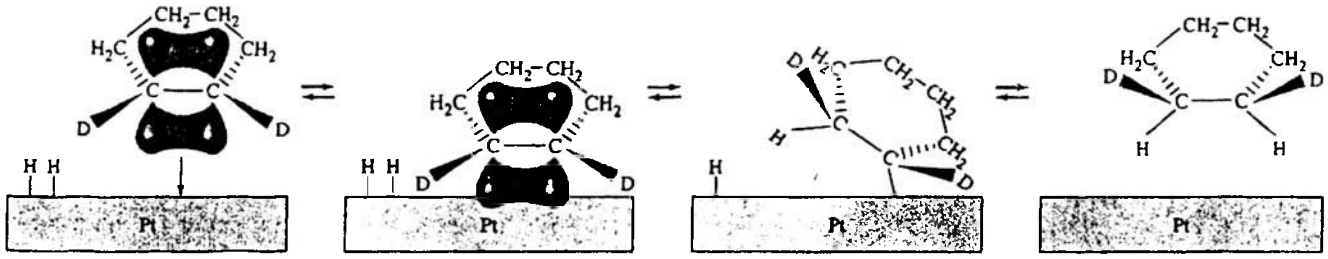
3.6.3 Hiđro hóa xúc tác anken

Mặc dù phản ứng hiđro hóa etilen và các anken khác là phản ứng phát nhiệt, nhưng phản ứng này phải có xúc tác xác định thì tốc độ phản ứng mới đáng kể. Xúc tác không ảnh hưởng đến nhiệt phản ứng nhưng nó làm giảm năng lượng hoạt động hóa. Trong hiđro hóa dị thể người ta dùng xúc tác kim loại nghiền nhỏ như platin, paladi, ruteni, rođi, osmi và niken hoặc ở trạng thái tinh khiết hoặc mang lên chất mang trơ như $BaSO_4$, $CaCO_3$, than hoạt tính. Tất cả các xúc tác trên không tan trong môi trường hữu cơ và tác dụng như xúc tác dị thể. Trong các xúc tác trên, hoạt động hơn cả là rođi và ruteni, nhưng phổ biến hơn lại là platin và niken. Platin thường được dùng dưới dạng đioxit màu đen PtO_2, được biết dưới tên gọi "chất xúc tác Ađam". Hiđro hóa anken với xúc tác Ađam được tiến hành ở áp suất thường và nhiệt độ 20 – 50°C trong ancol, axit axetic, etyl axetat. Khi cho hiđro vào thì platin đioxit được khử trực tiếp trong bình phản ứng đến platin đen làm xúc tác cho hiđro hóa. Các xúc tác khác như Pd/C xúc tác hiđro hóa anken đến ankan trong dung dịch ancol ở 0 – 20°C. Niken thường dùng ở dạng niken Raney. Điều kiện điển hình để hiđro hóa anken trên niken Raney là áp suất 5 – 10 atm, nhiệt độ 50 – 100°C, nghĩa là xúc tác này ít hoạt động hơn các kim loại nhóm platin, nhưng rẻ hơn. Sau đây là một vài thí dụ của phản ứng hiđro hóa.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[C_2H_5OH,\ 20^oC]{H_2,\ PtO_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (92\%)$$

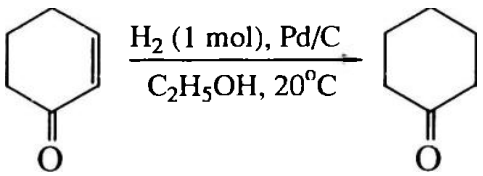


Bởi vì cả hai nguyên tử hiđro cộng hợp vào nguyên tử cacbon của nối đôi từ bề mặt của xúc tác kim loại, thường sự cộng hợp xảy ra ở một phía của nối đôi, cộng hợp như thế gọi là cộng hợp *syn*. Hiđro được hấp phụ trên bề mặt xúc tác kim loại, nối đôi C – C cũng được tương tác với bề mặt kim loại, tiếp theo hiđro cộng hợp vào phân tử anken và sản phẩm giải phóng khỏi bề mặt chất xúc tác :

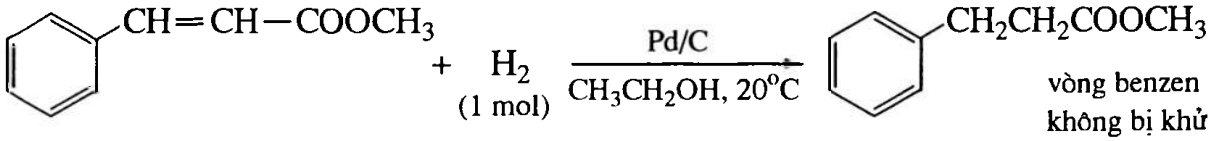


Chất xúc tác có hiđro hấp phụ | Chất xúc tác có hiđro và anken hấp phụ | Một hiđro cộng vào liên kết đôi C = C | Sản phẩm ankan rời khỏi xúc tác

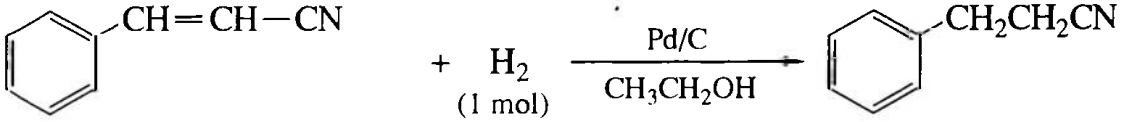
Nối đôi trong anken được hiđro hóa dễ hơn so với nhiều nhóm chức khác (C = O, COOR, CN v.v...), vì vậy hiđro hóa nối đôi là quá trình chọn lọc nếu tiến hành trong điều kiện êm dịu (0 – 20°C và áp suất thường). Thí dụ :



xeton không bị khử trong trường hợp này

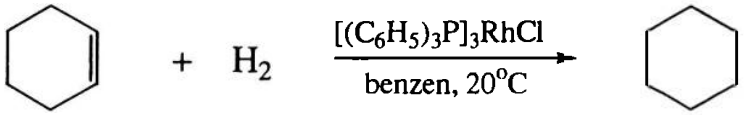


vòng benzen không bị khử

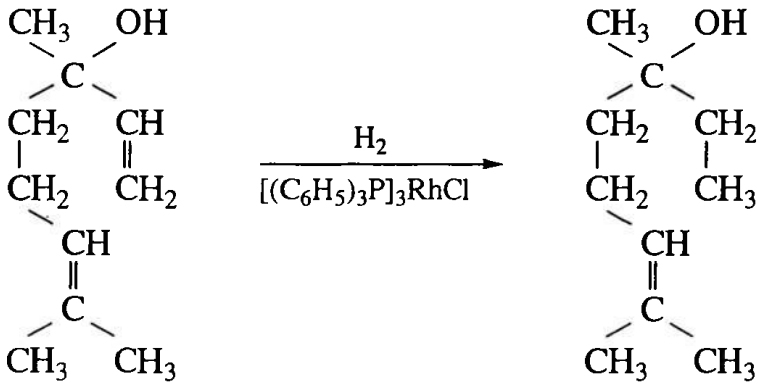


Một thành tựu quan trọng và to lớn trong hiđro hóa xúc tác là tạo ra phức kim loại hòa tan, phức này xúc tác hiđro hóa trong dung dịch đồng thể. Hiđro hóa dị thể trên bề mặt chất xúc tác kim loại có một số nhược điểm như đồng phân hóa anken và phân cắt liên kết C – C. Hiđro hóa đồng thể loại bỏ nhược điểm này.

Chất xúc tác tốt của hiđro hóa đồng thể là phức rođi(I) clorua và ruteni(III) clorua với triphenylphotphin : tris-(triphenylphotphin)–rođi clorua $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ và tris-(triphenylphotphin)-ruteni hiđro clorua $[(C_6H_5)_3P]_3Ru\ HCl$. Phức rođi được dùng để hiđro hóa nối đôi trong điều kiện thường.



Lí thú là với chất xúc tác này có thể khử hóa chọn lọc nối đôi có một, hai nhóm thế so với nối đôi có ba, bốn nhóm thế do tốc độ hiđro hóa khác nhau nhiều. Thí dụ :



Linalool

3.6.4 Oxi hóa anken

Bên cạnh phản ứng cháy trong không khí và tỏa nhiệt mạnh :

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} nCO_2 + nH_2O$$

Thí dụ :

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \xrightarrow{t^o} 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -1423\ kJ/mol$$

Anken có thể bị oxi hóa dễ dàng theo hai cách :

Oxi hóa liên kết π mà không làm đứt liên kết σ như epoxi hóa, đihiđroxyl hóa tạo thành *trans-* hoặc *cis-*, *vic-* điol và oxi hóa làm đứt liên kết đôi như ozon phân, oxi hóa tạo thành hợp chất cacbonyl và axit cacboxylic.

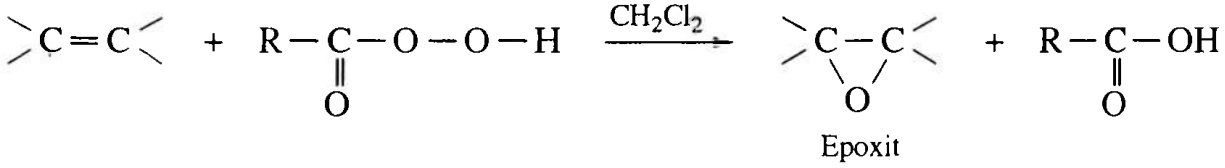
a) Oxi hóa không làm đứt liên kết đôi

a_1) Epoxi hóa anken

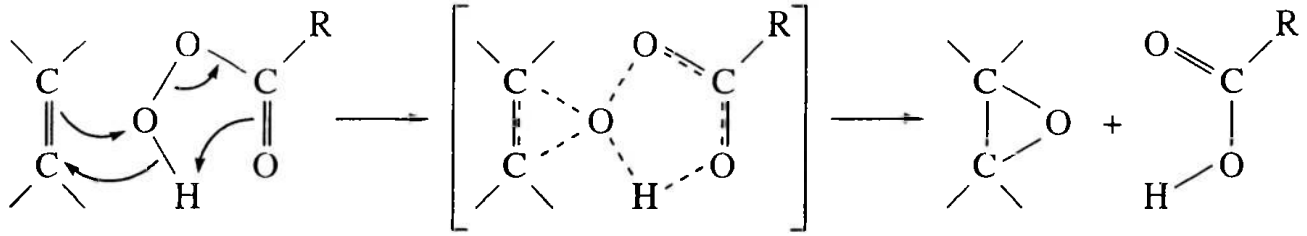
Halogen là tác nhân oxi hóa và sự cộng hợp phân tử halogen vào nối đôi cũng là sự oxi hóa. Tuy nhiên, khi chúng ta nói về phản ứng oxi hóa anken, nghĩa là nói đến phản ứng

hình thành liên kết cacbon - oxi. Các phản ứng này rất quan trọng vì nhiều nhóm chức chứa oxi và oxi hóa anken là một trong các phương pháp tốt nhất để đưa oxi vào phân tử hữu cơ.

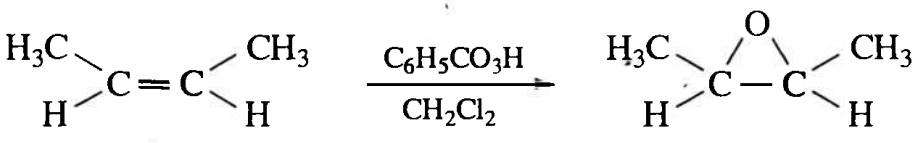
Epoxit là ete vòng ba cạnh, thường gọi là oxiran. Epoxit là chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ, được dùng để chuyển anken thành các nhóm chức khác nhau. Anken được chuyển thành epoxit bằng peoxiaxit (peaxit).

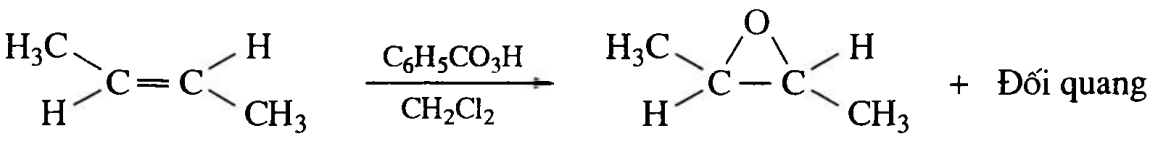


Epoxi hóa anken rõ ràng là phản ứng oxi hóa vì nguyên tử oxi được cộng vào nối đôi. Peaxit là tác nhân oxi hóa chọn lọc cao. Một số peaxit thường gặp là axit pefomic HCOOOH, axit peaxetic CH_3COOOH, axit pebenzoic C_6H_5COOOH. Peaxit epoxi hóa anken theo quá trình một giai đoạn, trong đó đồng thời một vài liên kết bị đứt ra và hình thành một vài liên kết khác, không có sự tham gia của ion trung gian kiểu cation hiđroxyl OH^+



Epoxi hóa anken là quá trình cộng hợp *syn* một nguyên tử oxi vào nối đôi với sự bảo toàn cấu hình nhóm thế ở nối đôi.



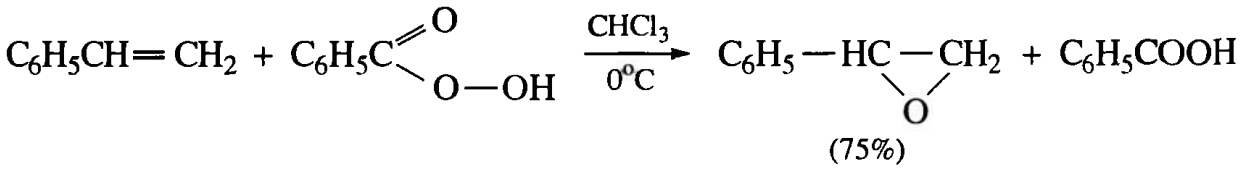


Peaxit của dãy thơm được dùng dưới dạng tác nhân riêng biệt, trong khi đó peaxit dãy béo như CH_3CO_3H, CF_3CO_3H, HCO_3H không tách ra ở dạng riêng biệt, mà được dùng ngay sau khi chúng được tao thành từ sự tương tác của H_2O_2 90% và axit cacboxylic tương ứng.

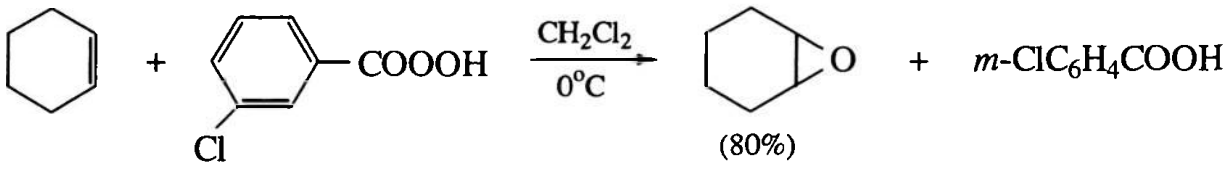
Axit pebenzoic được điều chế từ axit benzoic và H_2O_2 70% trong dung dịch axit metansunfonic.

$$C_6H_5COOH + H_2O_2 \xrightarrow[(85-90\%)]{CH_3SO_3H,\ 25^oC} C_6H_5COOOH + H_2O$$

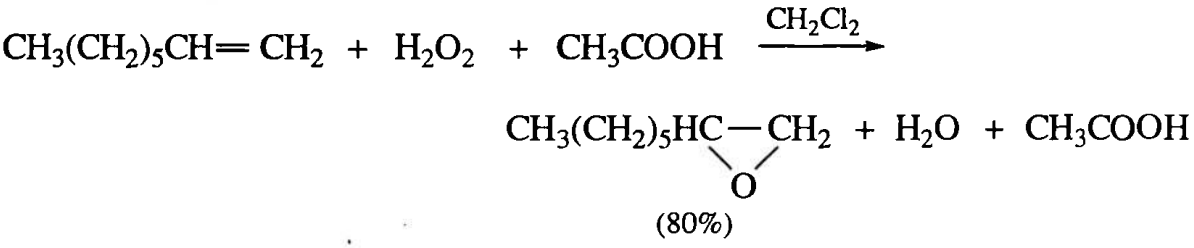
và phản ứng epoxi hóa stiren được thực hiện như sau :



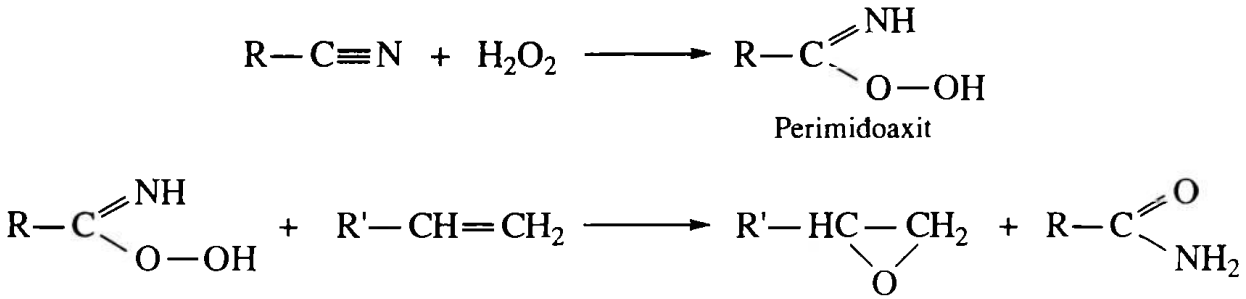
Hiện nay người ta thường dùng axit *m*-clopebenzoic để epoxi hóa. Axit này bền khi bảo quản trong thời gian dài (đến 1 năm) và hoàn toàn không nguy hiểm khi sử dụng và hiệu suất oxiran tương đối cao.



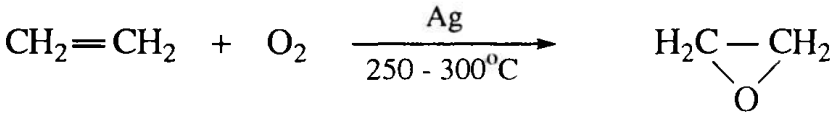
Peaxit dãy béo được hình thành ngay trong hỗn hợp phản ứng từ H_2O_2 90% và axit cacboxylic trong metylen clorua



Các anken có nối đôi liên hợp với nhóm cacbonyl và cacboxyl hoặc nhóm thế hút electron khác thì ít hoạt động nên muốn epoxi hóa phải dùng tác nhân oxi hóa mạnh như axit triflopeaxetic, axit này được điều chế từ anhiđrit của axit trifloaxetic và H_2O_2 90% trong metylen clorua. Phương pháp chung để epoxi hóa là cho anken tương tác với nitrin và H_2O_2 90%.

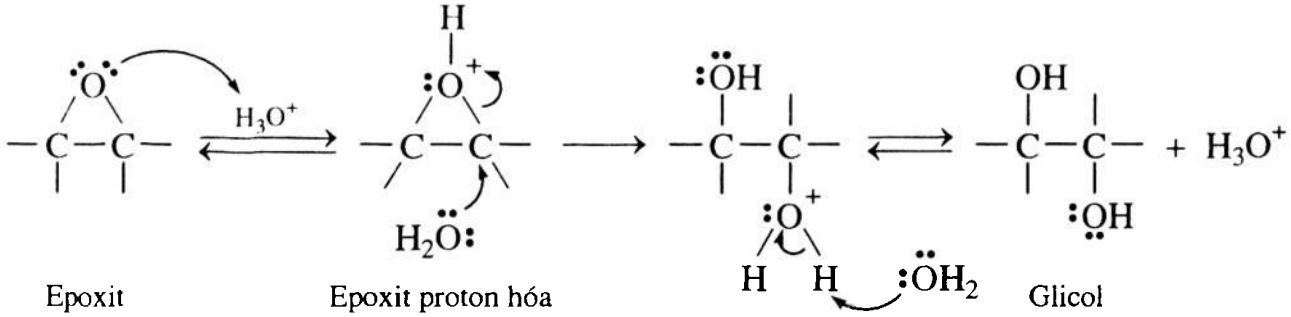


Trong công nghiệp người ta điều chế etilen oxit (oxiran đơn giản nhất) bằng cách oxi hóa etilen bằng oxi với bạc làm xúc tác :



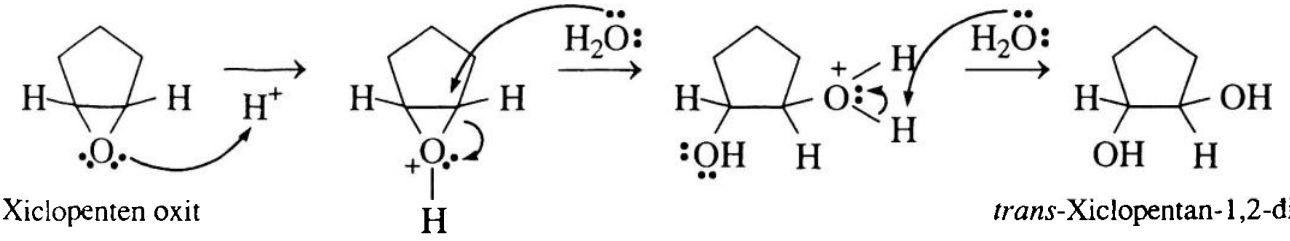
a_2) **Anti-** ***hiđroxyl hóa (xúc tác axit mở vòng epoxit)***

Hầu hết epoxit dễ dàng được tách ra như là sản phẩm bền nếu dung dịch không quá axit. Tuy vậy, axit mạnh vừa phải sẽ proton hóa epoxit, nước tấn công vào epoxit proton hóa sẽ mở vòng và hình thành 1,2-điol mà chúng ta gọi là glicol :



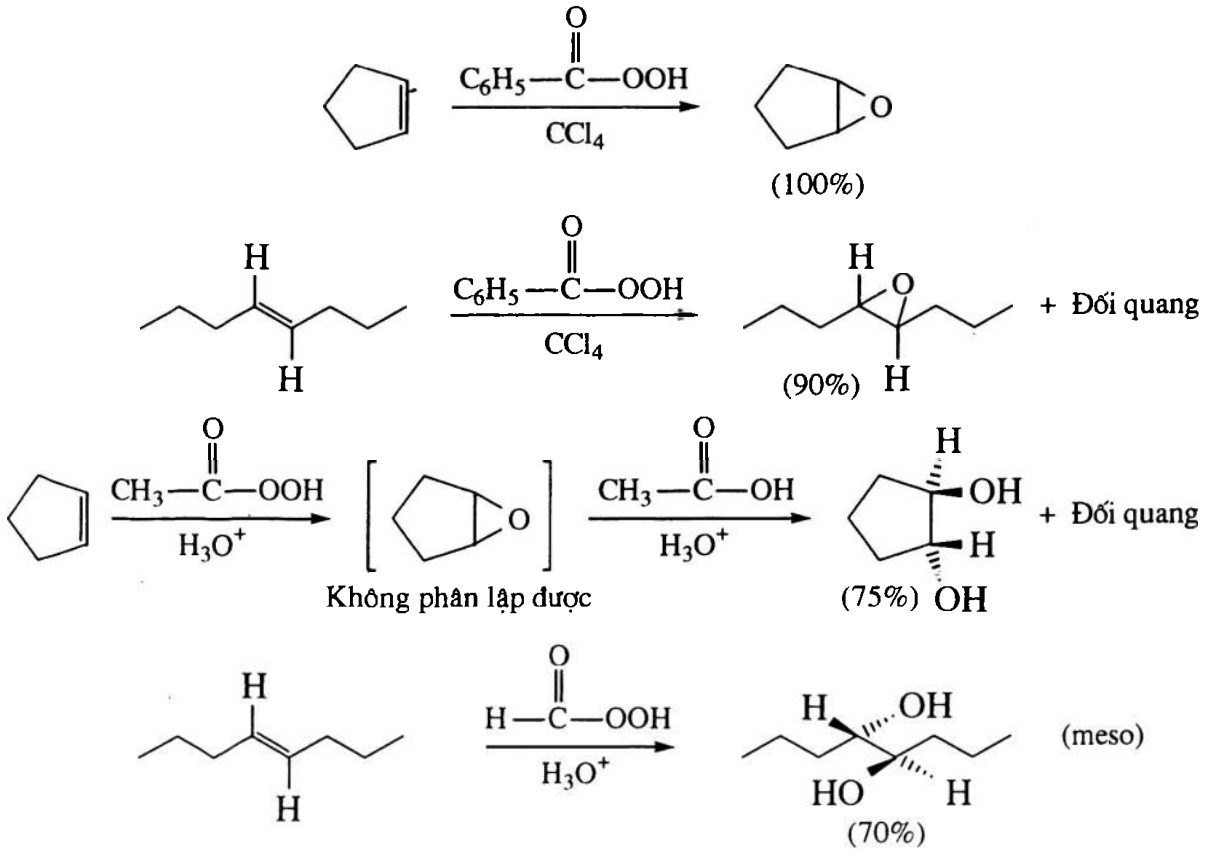
Epoxit — Epoxit proton hóa — Glicol (định hướng *anti*)

Việc hình thành glicol là do sự tấn công epoxit proton hóa từ phía sau nên phản ứng này sẽ định hướng *anti* các nhóm hiđroxyl ở nối đôi. Thí dụ, khi cho 1,2-epoxixiclopentan (xiclopenten oxit) tương tác với axit vô cơ loãng, sẽ nhận được *trans*-xiclopentan-1,2-điol tinh khiết :



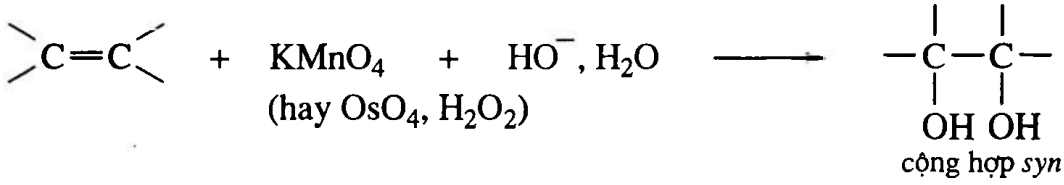
Xiclopenten oxit — *trans*-Xiclopentan-1,2-điol (raxemic)

Có thể chọn tác nhân epoxi hóa để nhận được epoxit hoặc glicol. Axit peaxetic và axit pefomic được dùng trong dung dịch nước axit mạnh. Dung dịch axit proton hóa epoxit và chuyển nó thành glicol. Axit pebenzoic là axit yếu có thể dùng trong dung môi không nucleophilic như cacbon tetraclorua. Trong dung môi này, axit pebenzoic sẽ cho epoxit với hiệu suất cao.

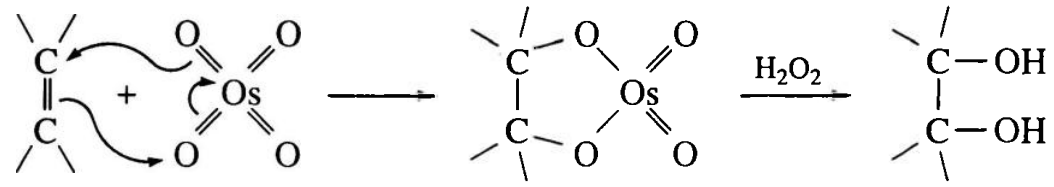


a_3) syn-Hiđroxyl hóa

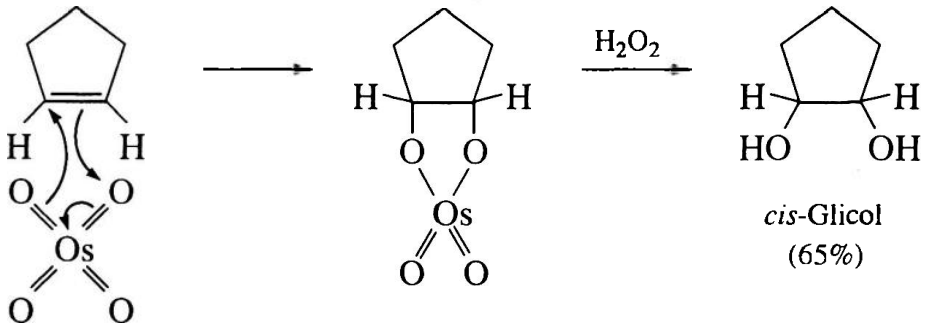
Một vài muối và oxit của kim loại chuyển tiếp với mức độ oxi hóa cao là tác nhân hữu hiệu để *syn*-hiđroxyl hóa nối đôi của anken, nghĩa là cả hai nhóm hiđroxyl cộng hợp vào một phía của nối đôi. Hai tác nhân thông dụng nhất cho mục đích này là osmi tetraoxit và kali pemanganat.

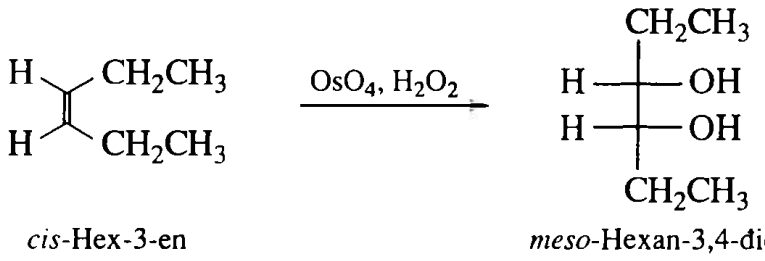


Osmi tetraoxit (OsO_4 đôi khi được gọi là axit osmic) phản ứng với anken trong giai đoạn kết hợp để hình thành este osmat vòng. Hiđro peoxit sẽ thủy phân este và tái oxit hóa osmi thành osmi tetraoxit.

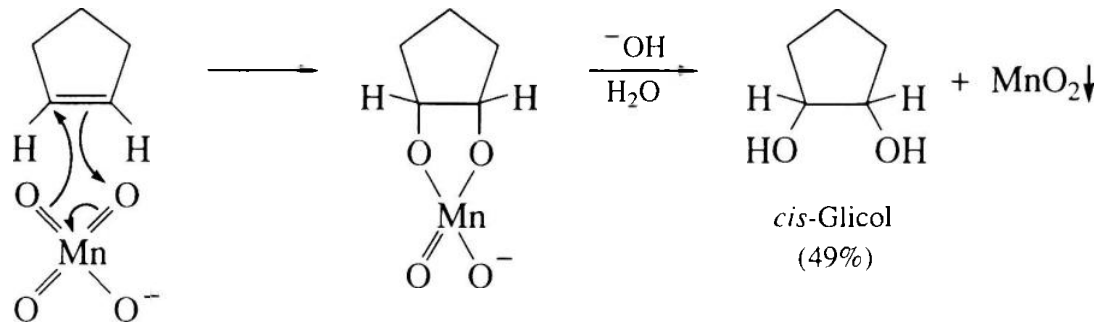


Phản ứng sau đây cho thấy khi dùng OsO_4 và H_2O_2 sẽ *syn*- hiđroxyl hóa anken





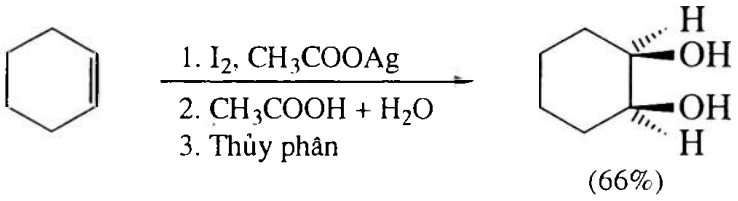
Tuy nhiên, osmi tetraoxit rất đắt, có độc tính cao và dễ bay hơi. Dung dịch kali pemanganat loãng, lạnh cũng có khả năng *syn*- hiđroxyl hóa.



Kết quả hiđroxyl hóa tốt nhất khi dùng dung dịch nước loãng ~1% $KMnO_4$ trong môi trường kiềm yếu (pH ~ 8) ở 0 – 5°C. Tuy vậy, hiệu suất glicol thường không cao (30 – 60%).

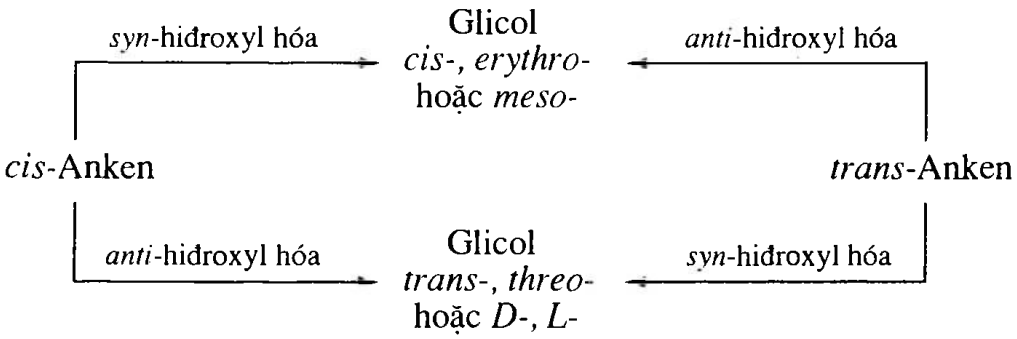
Lý thú là các oxit cao của các kim loại chuyển tiếp khác (V_2O_5, WO_3, MoO_3 v.v...) lại xúc tác *anti*- hiđroxyl hóa anken.

Năm 1958, Utoat*) đã đề nghị phương pháp *syn*-hiđroxyl hóa anken gồm ba giai đoạn : đầu tiên chuyển anken thành *trans*-iođ axetat do tương tác với iođ và bạc axetat trong axit axetic. Sau đó chuyển halogen thành nhóm hiđroxyl bằng cách xử lý với axit axetic trong nước và đun nóng. Cuối cùng thủy phân để tách nhóm axetat :



(66%)

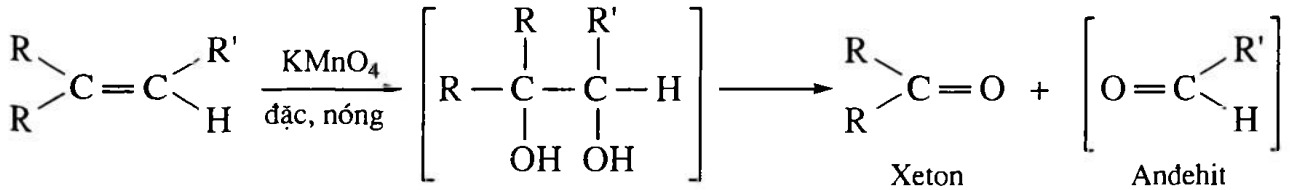
Có thể tóm tắt sơ đồ hiđroxyl hóa như sau :



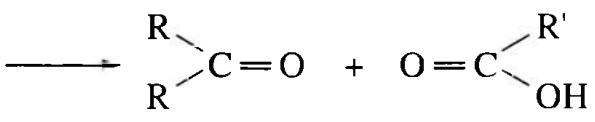
b) Oxi hóa làm đứt liên kết đôi

b_1) Oxi hóa bằng $KMnO_4$

Dung dịch $KMnO_4$ đặc, nóng, hoặc dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường axit sẽ oxi hóa làm đứt liên kết đôi sinh ra xeton hoặc axit tùy thuộc vào mức độ thế của nguyên tử cacbon sp^2



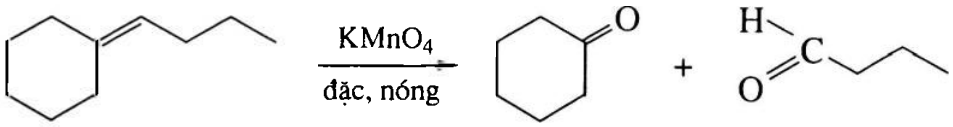
Xeton (bền) | Anđehit (có khả năng bị oxi hóa)



Xeton | Axit

*) *Utoat R.B. (Robert Burns Woodward ; 1917 - 1979), nhà hóa học Hoa Kỳ, nổi tiếng trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ tinh vi. Utoat đã tổng hợp toàn phần quinin (1944), cholesterol và cortison (1951), strichnin (1955), clorophin (1961) và vitamin B12 (1972). Giải thưởng Noben về hóa học (1965).*

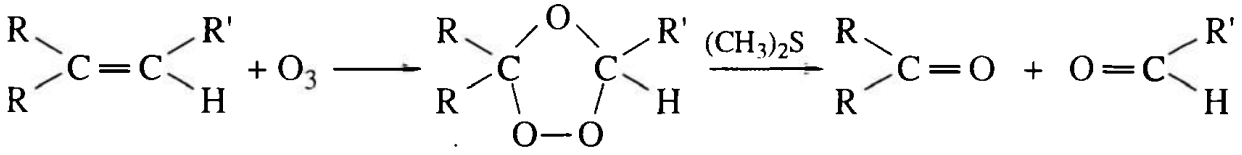
Thí dụ :



Như đã thấy ở trên, $KMnO_4$ đặc, nóng oxi hóa anken đến glicol, sau đó phân hủy glicol. Sản phẩm lúc đầu là xeton và anđehit, nhưng anđehit bị oxi hóa đến axit cacboxylic ở điều kiện ấy.

b_2) Ozon phân

Cũng giống như pemanganat, ozon làm đứt liên kết đôi tạo thành xeton và anđehit ; tuy nhiên ozon phân êm dịu hơn và cả xeton cũng như anđehit có thể giữ nguyên không bị oxi hóa tiếp theo.

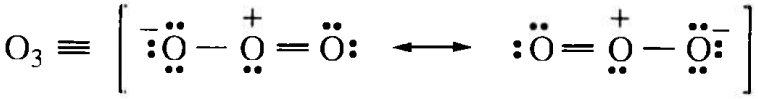


Ozon (O_3) là dạng năng lượng cao của oxi được sinh ra do chiếu tia tử ngoại hoặc phóng điện qua khí oxi. Tia tử ngoại từ mặt trời chuyển oxi thành ozon ở tầng khí quyển cao, ở đó "tầng ozon" bảo vệ Quả Đất khỏi bức xạ tử ngoại năng lượng cao.

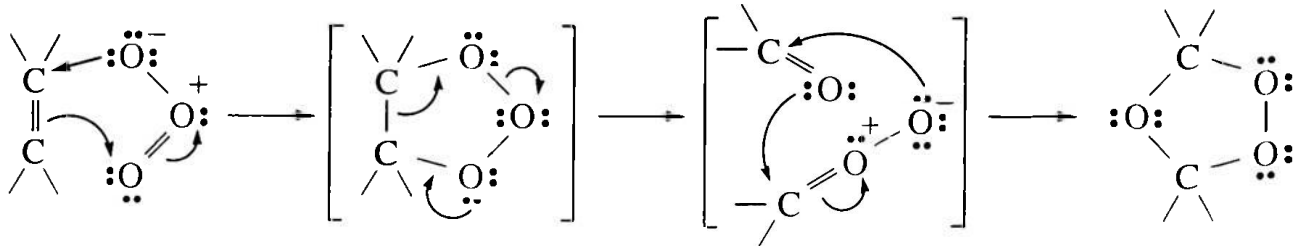
Từ phương trình :

$$\frac{3}{2}O_2 + 34\,\text{kcal}\,(142\ \text{kJ}) \longrightarrow O_3$$

ta thấy rằng ozon có 34 kcal/mol (142 kJ/mol) năng lượng dư so với oxi nên nó hoạt động hơn nhiều. Cấu trúc Liuyt của ozon cho thấy nguyên tử oxi trung tâm mang điện tích dương còn mỗi một nguyên tử oxi ở ngoài mang nửa điện tích âm.

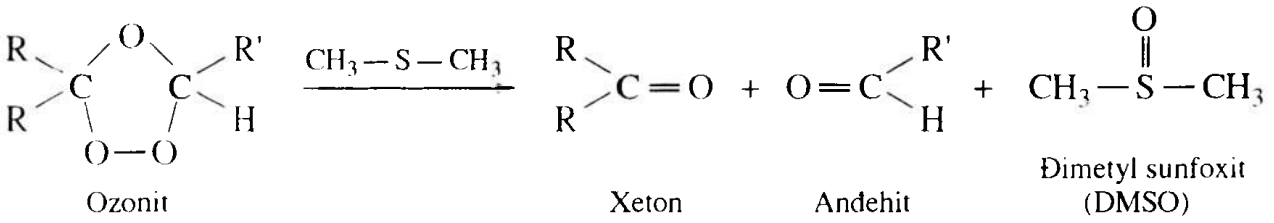


Ozon phản ứng với anken cho hợp chất vòng ozonit bậc một hoặc molozonit (vì cộng hợp một mol ozon). Molozonit có hai liên kết peoxi (– O – O –) và hoàn toàn không bền, nhanh chóng sắp xếp lại (kể cả ở nhiệt độ phòng) để cho ozonit.

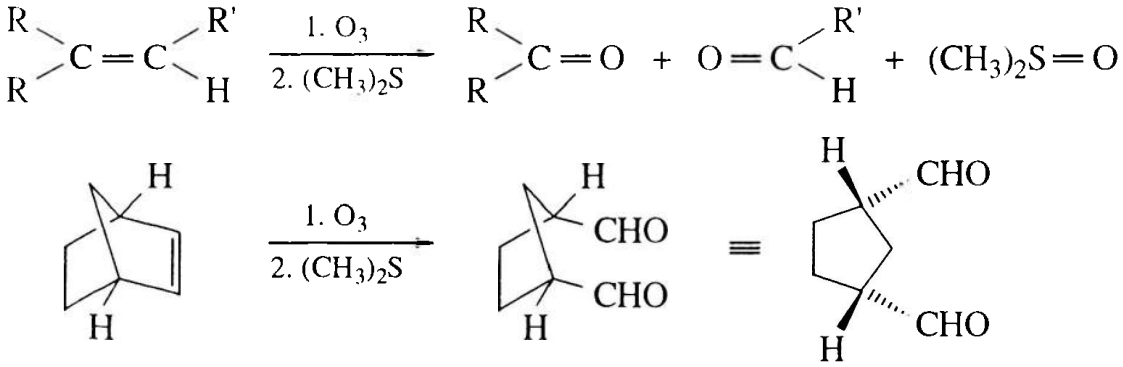


Molozonit Ozonit

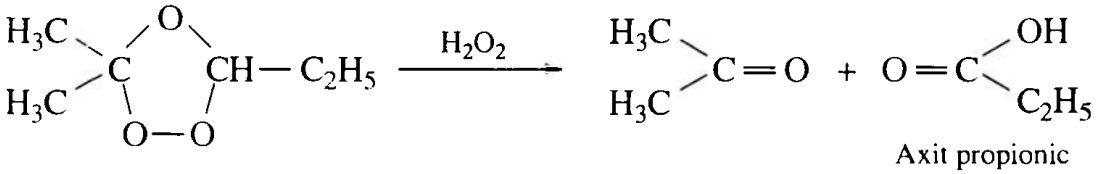
Ozonit rất không bền, khó phân lập. Trong đa số trường hợp, chúng được khử ngay lập tức bằng chất khử êm dịu như đimetyl sunfua. Sản phẩm là xeton và anđehit.



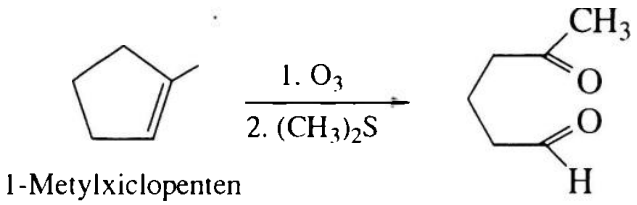
Có thể dự đoán sản phẩm của phản ứng ozon phân khử một anken cho sẵn bất kỳ nào bằng cách cắt nối đôi và thêm vào đó mỗi bên một nguyên tử oxi như là nhóm cacbonyl (C = O), còn nguyên tử oxi thứ ba của ozon phản ứng với đimetyl sunfua thành đimetyl sunfoxit. Thí dụ :

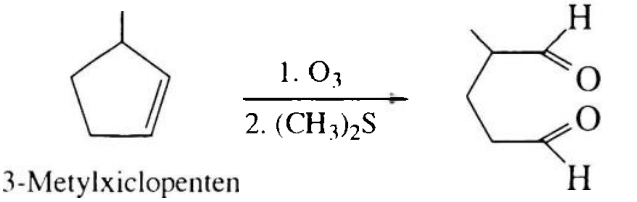


Nếu xử lý ozonit bằng nước thì H_2O_2 sinh ra sẽ oxi hóa anđehit thành axit cacboxylic. Quá trình này được gọi là ozon phân oxi hóa. Thông thường người ta dùng H_2O_2 để ozon phân oxi hóa, trong quá trình này chỉ anđehit bị oxi hóa mà thôi. Thí dụ :



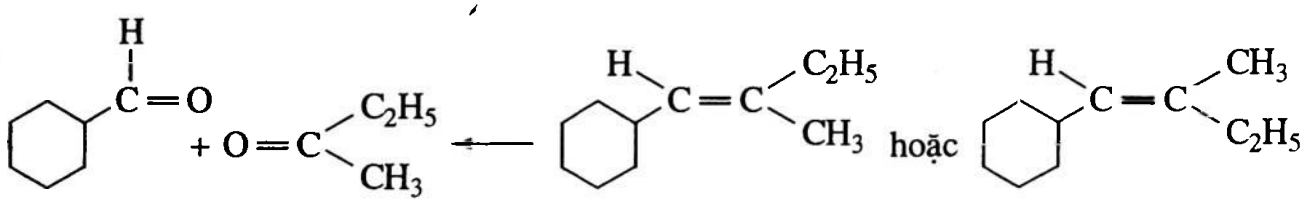
Một trong các ứng dụng của ozon phân là dùng để xác định vị trí của nối đôi trong anken. Thí dụ, nếu ta không biết chắc chắn vị trí của nhóm metyl trong metylxiclopenten thì sản phẩm ozon phân - khử sẽ giúp xác định cấu trúc của anken ban đầu. Nếu thu được xetoanđehit thì nhóm metyl gắn vào vị trí nối đôi, còn nếu thu được đianđehit thì nhóm metyl không ở vị trí của nối đôi. Thật vậy :



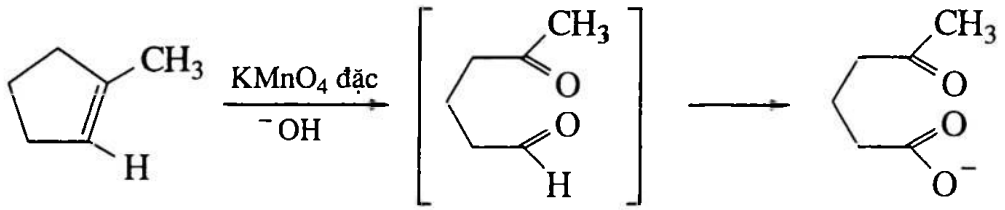


Mặt khác, dựa vào sản phẩm của phản ứng ozon phân mà chúng ta có thể xác định được cấu tạo của anken ban đầu. Thí dụ, hãy xác định công thức cấu tạo của anken X, biết rằng khi ozon phân - khử sẽ nhận được xiclohexancacbanđehit và butan-2-on.

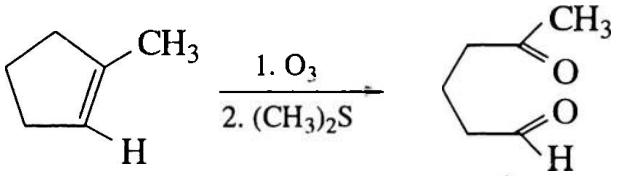
Chúng ta hãy xây dựng lại anken bằng cách di chuyển hai nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl và nối các nguyên tử cacbon còn lại bằng liên kết đôi. Như vậy, anken phải có hai đồng phân hình học :



Cả pemanganat, cả ozon phân đều bẻ gãy liên kết đôi và thay vào đó là nhóm cacbonyl. Nhưng với pemanganat thì sản phẩm anđehit bị chuyển thành axit cacboxylic còn với ozon phân - khử thì anđehit không bị chuyển hóa tiếp.



Không phân lập được



c) Oxi hóa liên kết xíchma $C_{sp^2} - H$

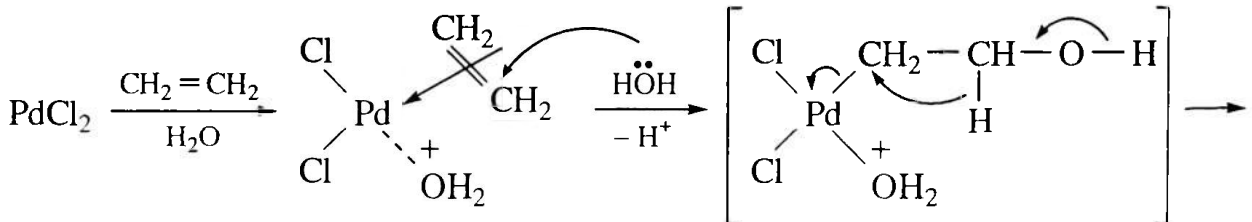
Dưới tác dụng của xúc tác $PdCl_2/CuCl_2$, etilen bị oxi hóa bởi oxi không khí thành axetanđehit và nếu thực hiện trong axit axetic thì sẽ nhận được vinyl axetat.

$$2CH_2 = CH_2 + O_2 \xrightarrow[H_2O]{PdCl_2/CuCl_2} 2CH_3CHO$$

$$2CH_2 = CH_2 + O_2 + 2CH_3COOH \xrightarrow[H_2O]{PdCl_2/CuCl_2} 2CH_3COOCH = CH_2 + H_2O$$

Thực tế, phản ứng xảy ra qua các giai đoạn sau :

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + HCl$$



Phức π Phức σ

$$\longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2Cl^- + H_3O^+$$

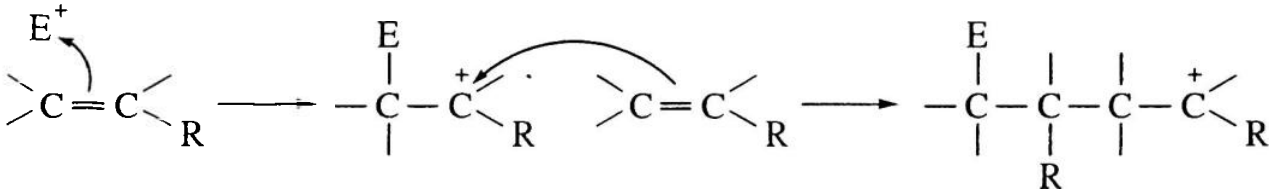
Để tái tạo Pd người ta dùng $CuCl_2$:

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

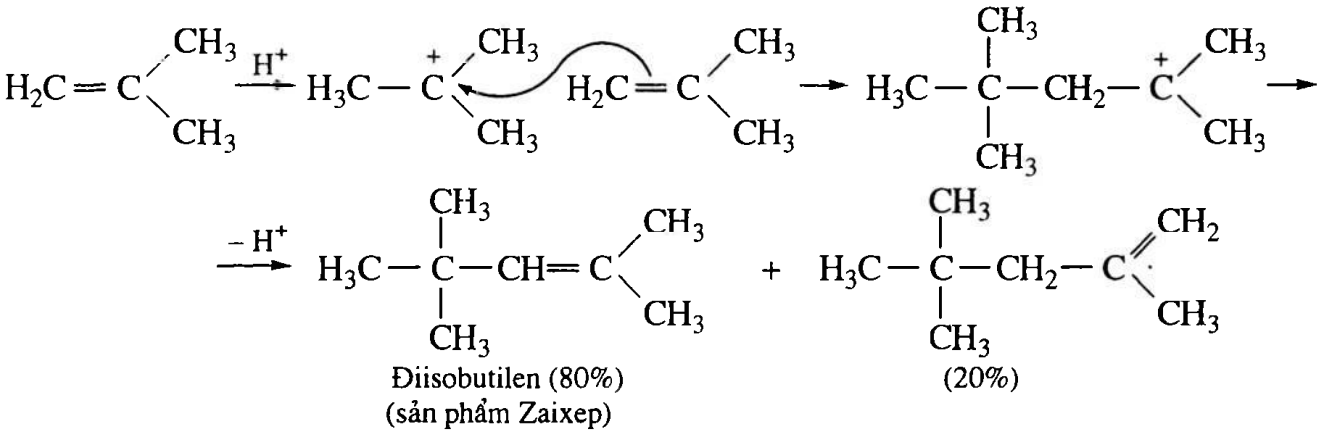
$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

3.6.5 Phản ứng đime hóa và trime hóa

Hầu hết phản ứng cộng electrophin xảy ra theo cơ chế hai bước. Đầu tiên, tác nhân electrophin mạnh (E^+) tấn công vào electron π của liên kết đôi anken để tạo thành cacbocation, sau đó tác nhân nucleophin cộng vào cacbocation. Ở điều kiện thích hợp (không có mặt tác nhân nucleophin khác) phân tử anken khác dùng làm tác nhân nucleophin và tấn công vào cacbocation. Giai đoạn này hình thành liên kết giữa hai phân tử anken với điện tích dương ở nguyên tử cacbon của phân tử thứ hai.

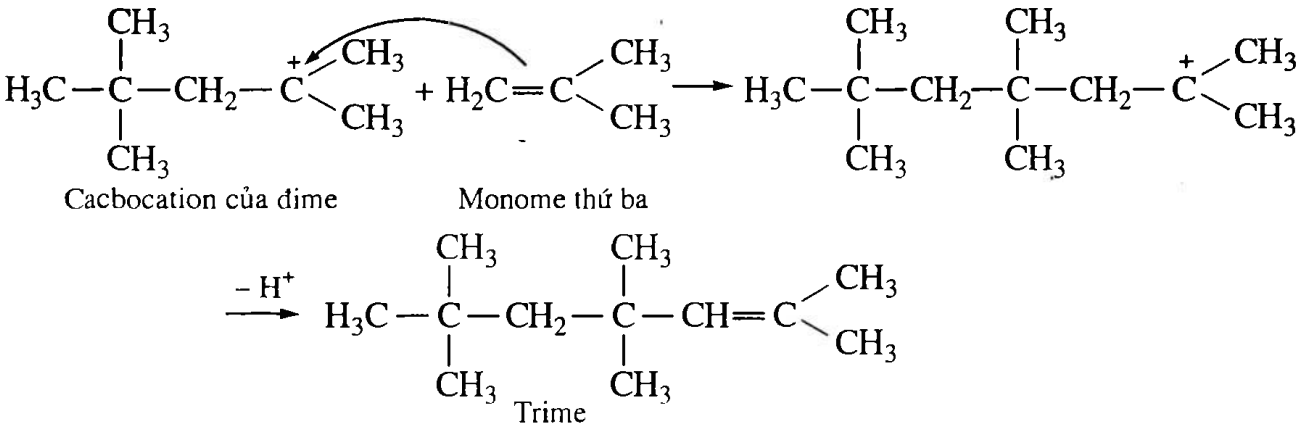


Thí dụ, từ isobutilen khi có mặt axit sunfuric sẽ xảy ra phản ứng đime hóa (hai phân tử) như sau :



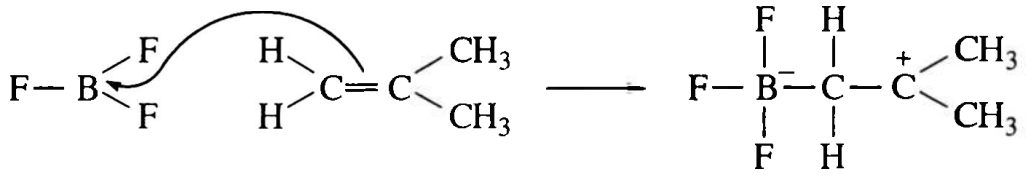
Isobutilen được gọi là monome, sản phẩm từ hai phân tử (phản ứng đime hóa) là đime, từ ba phân tử - trime.

Thí dụ :

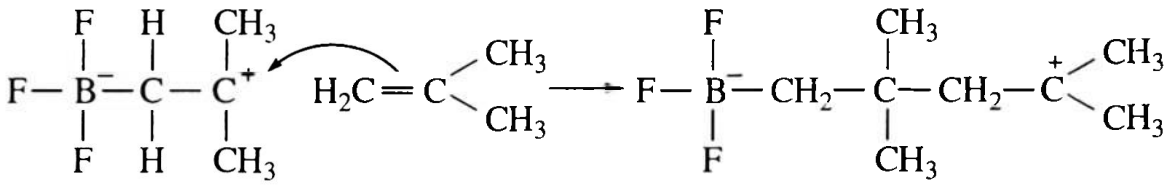


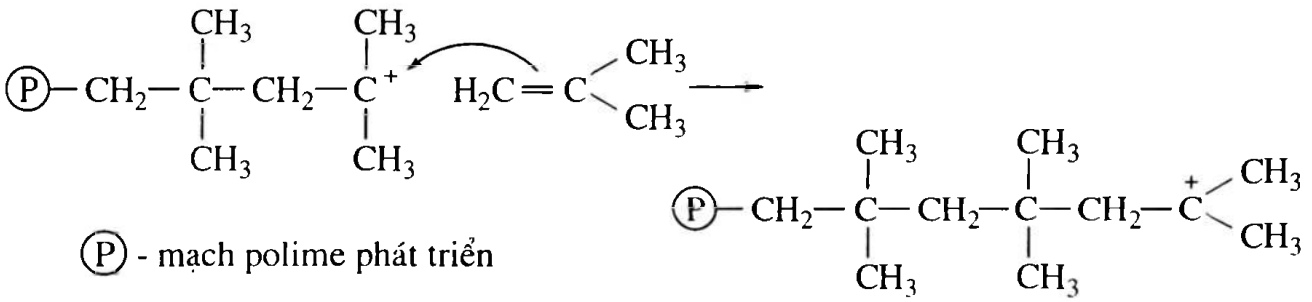
Khi trong hỗn hợp phản ứng có mặt bazơ hoặc tác nhân nucleophin khác thì isobutilen tương tác với một lượng nhỏ axit có thể phản ứng với nhiều phân tử isobutilen khác để hình thành polime trước khi mất proton cuối cùng của quá trình. Polime hóa cho sản phẩm có phân tử khối lớn (nhiều đơn vị monome) nếu xúc tác electrophinic hoàn toàn không có tính nucleophin hoặc tính bazơ.

Bo triflorua (BF_3) là chất xúc tác polime hóa tuyệt vời không có tính nucleophin và tính bazơ. Giống boran (BH_3), BF_3 thiếu hụt electron, là axit Liuyt mạnh, nó cộng vào isobutilen cho cacbocation bền hơn



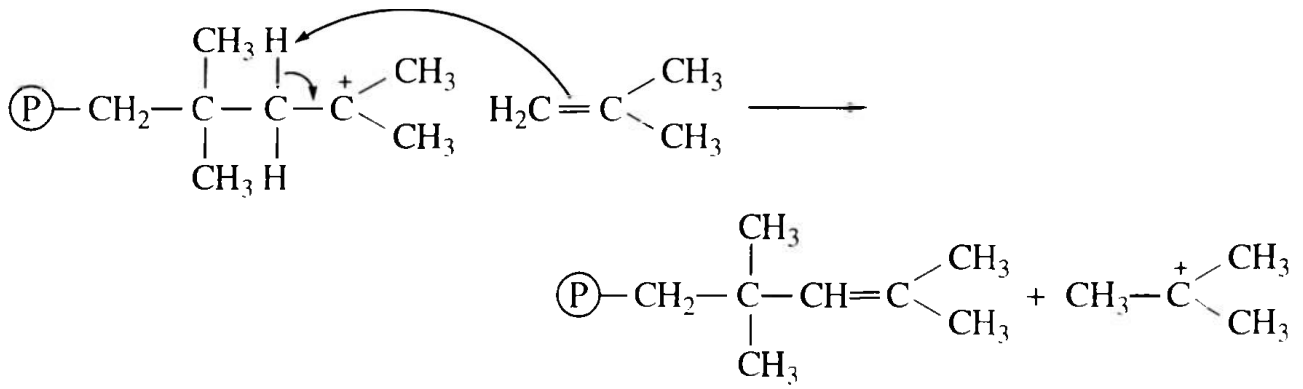
Khi BF_3 được dùng như chất xúc tác polime hóa, anken thể hiện tác nhân nucleophin sẽ tấn công cacbocation. Phản ứng kéo dài mạch được tiếp tục cho đến khi chưa xảy ra tác động kết thúc quá trình.





Ⓟ - mạch polime phát triển

Việc kết thúc mạch polime có thể như sau :



Poliisobutilen — Bắt đầu mạch khác

Polime của isobutilen là poliisobutilen, đó là một trong những hợp phần của cao su butyl được dùng làm săm xe và các sản phẩm cao su tổng hợp khác.

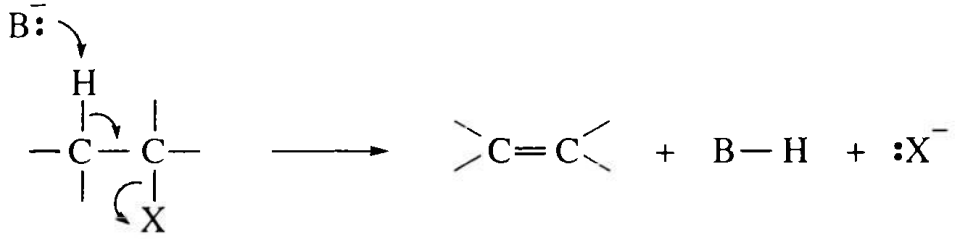
3.7 Phương pháp điều chế anken

3.7.1 Tổng hợp anken thông qua phản ứng tách ankyl halogenua

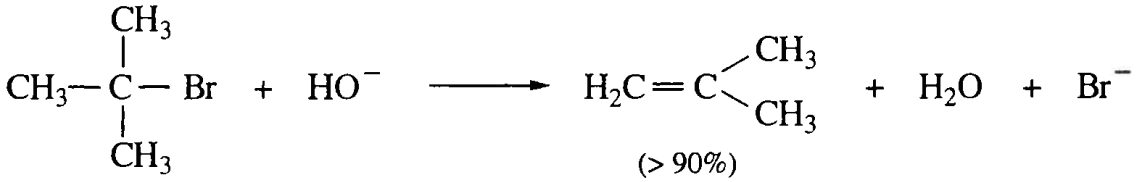
Đehiđrohalogen hóa là phản ứng tách hiđro và halogen từ ankyl halogenua để tạo thành anken. Phản ứng đehiđrohalogen hóa có thể xảy ra theo cơ chế E1 và E2 (xem thêm 8.3.2). Tách loại E2 thường tốt hơn cho mục đích tổng hợp.

a) Đehiđrohalogen hóa theo cơ chế E2

Tách loại E2 là một phản ứng tổng hợp đáng tin cậy, đặc biệt nếu ankyl halogenua là chất tham gia phản ứng S_N2 kém. Đehiđrohalogen hóa E2 xảy ra một giai đoạn, trong đó bazơ mạnh sẽ lấy proton từ một nguyên tử cacbon bên cạnh nguyên tử cacbon mang nhóm bị tách.



Đehiđrohalogen hóa E2 cho hiệu suất cao khi đi từ ankyl halogenua bậc hai cồng kềnh và ankyl halogenua bậc ba vì đó là những chất tham gia phản ứng S_N2 kém. Bazơ mạnh thúc đẩy phản ứng tách E2 vì nó xúc tiến tách lấy proton. Ankyl halogenua bậc ba là chất phản ứng E2 tốt nhất vì chúng thiên về phản ứng tách, không tiếp nhận phản ứng thế S_N2.

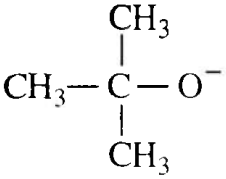


(> 90%)

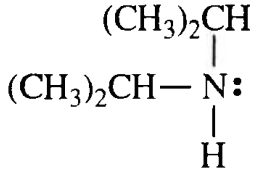
Như vậy, đối với một halogen cho trước, khả năng tách loại giảm theo thứ tự R bậc ba > R bậc hai > R bậc một ; với cùng một gốc R thì tốc độ của phản ứng biến thiên theo iođua > bromua > clorua > florua.

Khi dùng đehiđrohalogen hóa E2 để điều chế anken, cần nhớ rằng phản ứng tách phải xảy ra một giai đoạn và phân bố phẳng.

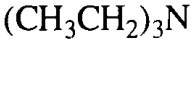
Sử dụng bazơ cồng kềnh. Nếu chất phản ứng có khuynh hướng thế thì bazơ cồng kềnh có thể giảm thiểu sản phẩm thế. Các nhóm ankyl lớn trong bazơ cồng kềnh ngăn cản bazơ đến gần để tấn công nguyên tử cacbon (thế), nhưng nó có thể dễ dàng tách lấy proton (tách). Một số bazơ mạnh, cồng kềnh thường được dùng để tách là ion *tert*-butoxit, điisopropylamin, trietylamin và 2,6-đimetylpyriđin.



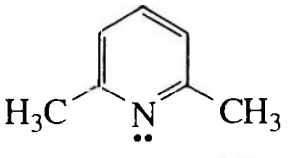
tert-Butoxit



Điisopropylamin

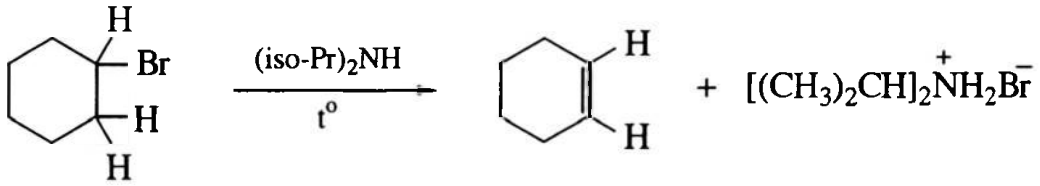


Trietylamin



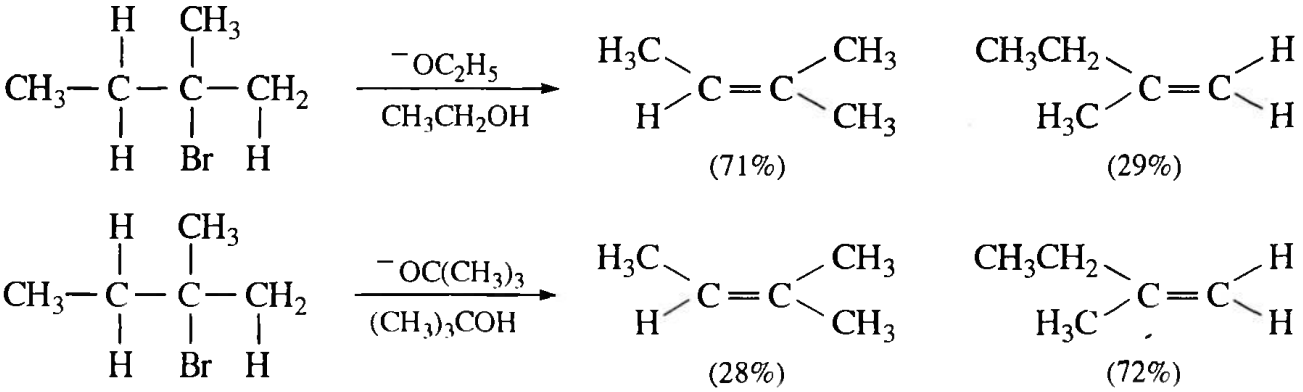
2,6-Đimetylpyriđin

Thí dụ cho việc sử dụng bazơ cồng kềnh trong phản ứng tách là đehiđrohalogen hóa bromxiclohexan bằng điisopropylamin. Bromxiclohexan là ankyl halogenua bậc hai, có thể tiếp nhận phản ứng thế và phản ứng tách. Tách (E2) được ưu tiên hơn thế (S_N2) khi dùng bazơ là điisopropylamin. Điisopropylamin rất cồng kềnh, là tác nhân nucleophin tốt, nhưng nó hoạt động như là một bazơ mạnh để tách lấy proton.



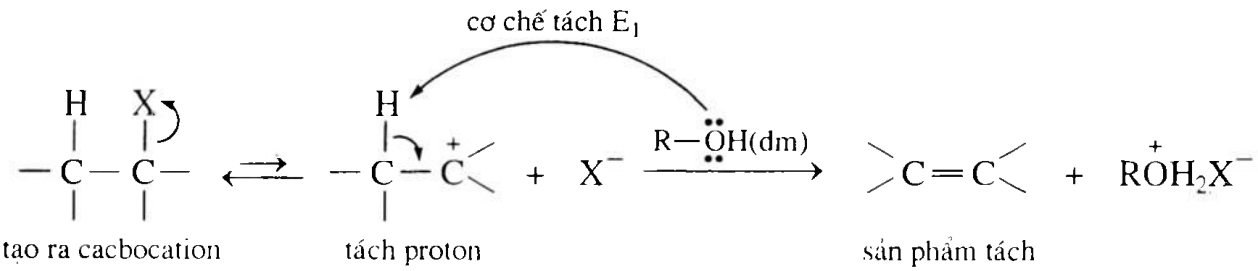
Bromxiclohexan Xiclohexen (93%)

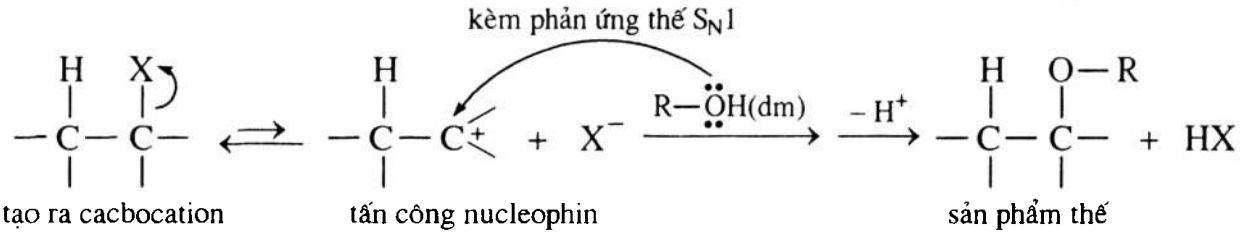
Sự hình thành sản phẩm Hopman. Bazơ cồng kềnh cũng có thể thực hiện đehiđrohalogen hóa mà không tuân theo quy tắc Zaixep. Sự cản trở không gian thường ngăn cản bazơ cồng kềnh tách lấy proton để tạo thành anken có nhiều nhóm thế nhất. Trong trường hợp này bazơ tách lấy proton ít bị án ngữ và thường tạo thành sản phẩm bị thế ít hơn, đó là sản phẩm Hopman. Phản ứng dưới đây cho sản phẩm Zaixep khi dùng ion etoxit ít bị án ngữ không gian, nhưng sẽ cho sản phẩm Hopman nếu dùng ion butoxit cồng kềnh.



b) Đehiđrohalogen hóa theo cơ chế E1

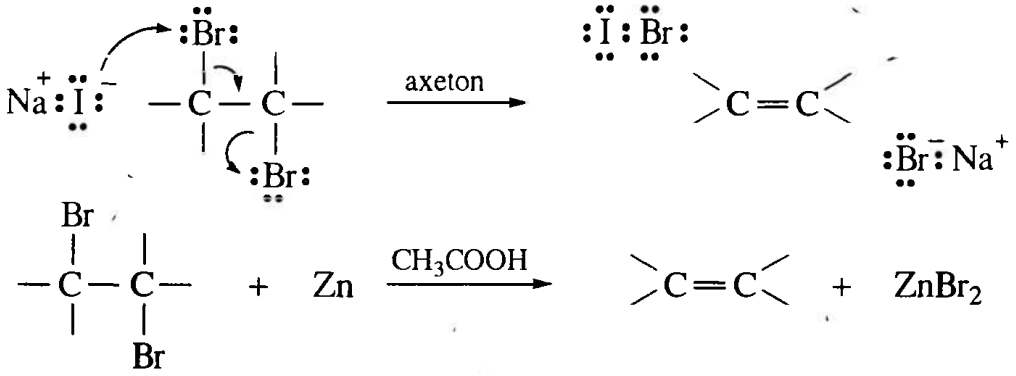
Đehiđrohalogen hóa thường xảy ra trong dung môi ion hóa tốt (thí dụ ancol hoặc nước), không có tác nhân nucleophin hoặc bazơ mạnh để thúc đẩy phản ứng theo động học bậc hai. Chất phản ứng thường là ankyl halogenua bậc hai hay bậc ba. Tách loại theo cơ chế E1 đòi hỏi môi trường ion hóa để tạo cacbocation, cacbocation này bị mất proton cho bazơ yếu (thường là dung môi). Đehiđrohalogen hóa E1 thường kèm theo phản ứng thế S_N1 vì dung môi nucleophin cũng có thể tấn công trực tiếp vào cacbocation để hình thành sản phẩm thế.





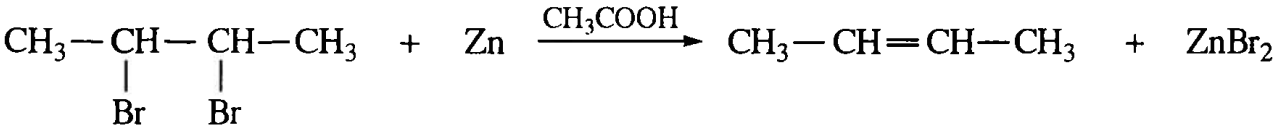
c) Điều chế anken bằng đehalogen hóa *vic*-đibromua

Ta có thể dùng natri iođua hoặc kẽm trong axit axetic để tách các nguyên tử halogen ra khỏi *vic*-đibromua (hai brom ở các nguyên tử cacbon bên cạnh nhau) và thu được anken. Phản ứng đehalogen hóa là phản ứng tổng hợp quan trọng nhưng ít gặp bởi vì phần lớn nguồn gốc thích hợp của *vic*-đibromua là từ phản ứng brom hóa anken. Chúng ta xem phản ứng này ở mục đehiđrohalogen hóa vì chúng có cơ chế tương tự nhau.



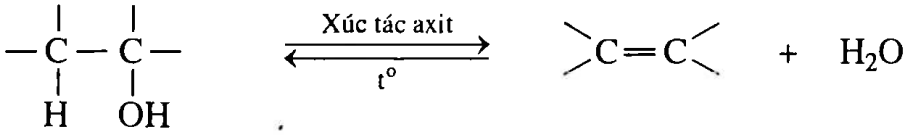
Phản ứng đehalogen hóa về hình thức là một phản ứng khử vì phân tử Br_2 (tác nhân oxi hóa) được tách ra. Phản ứng với iođua xảy ra theo cơ chế E2.

Kẽm được coi là tác nhân khử trong Zn/CH_3COOH của phản ứng đehalogen hóa. Phản ứng dị thể (một phần rắn và một phần lỏng) với sự khử xảy ra thận trọng trên bề mặt kẽm kim loại. Kẽm bị oxi hóa từ trạng thái oxi hóa 0 đến +2 và hình thành $ZnBr_2$.



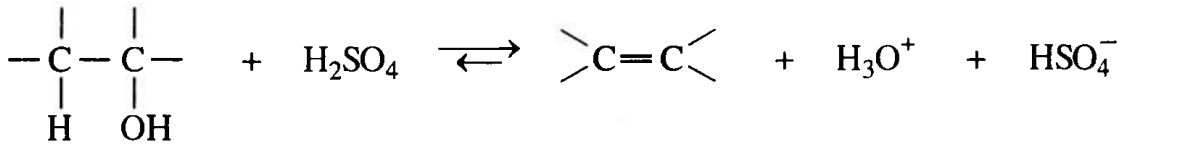
3.7.2 Tổng hợp anken thông qua phản ứng đehiđrat hóa ancol

Đehiđrat hóa ancol là một trong các phương pháp tốt nhất để điều chế anken. Thuật ngữ *đehiđrat hóa* có nghĩa là tách nước.

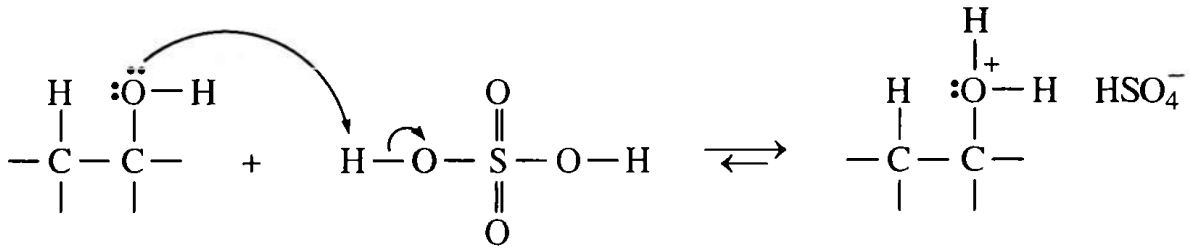


Đehiđrat hóa là phản ứng thuận nghịch, và trong đa số trường hợp hằng số cân bằng không lớn. Thực tế, phản ứng nghịch (hiđrat hóa) là phương pháp chuyển anken thành ancol. Có thể thúc đẩy phản ứng hoàn toàn bằng cách lấy dần sản phẩm ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Anken sôi ở nhiệt độ thấp hơn ancol vì ancol có liên kết hiđro, do đó có thể dùng phương pháp chưng cất phân đoạn tách riêng anken, trong khi đó ancol còn lại trong hỗn hợp phản ứng.

Axit sunfuric đặc hoặc axit photphoric đặc thường được dùng làm tác nhân đehiđrat hóa vì các axit này vừa có tác dụng làm xúc tác axit vừa làm tác nhân tách nước. Sự hiđrat hóa của các axit này phát nhiệt rất cao. Phản ứng đầy đủ (khi dùng axit sunfuric) là :

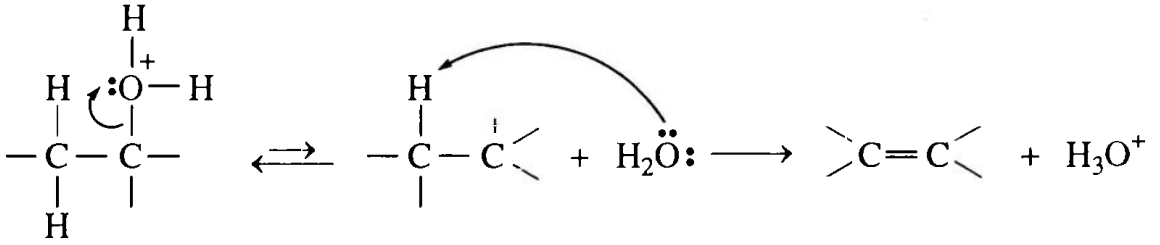


Cơ chế đehiđrat hóa giống cơ chế E1. Nhóm hiđroxyl của ancol là nhóm bị tách yếu (– OH), nhưng khi bị proton hóa bởi xúc tác axit sẽ chuyển thành nhóm bị tách mạnh (H_2O).



Giai đoạn 1 : Proton hóa nhóm hiđroxyl (đạt cân bằng nhanh)

Ion hóa ancol đã proton hóa tạo ra cacbocation, cacbocation sẽ tách đi proton để cho anken. Cacbocation là một axit rất mạnh, bất kỳ bazơ yếu nào thí dụ H_2O hoặc HSO_4^- đều có thể lấy proton ở giai đoạn cuối.



Giai đoạn 2 : Ion hóa (chậm, quyết định tốc độ phản ứng)

Giai đoạn 3 : Tách proton (nhanh).

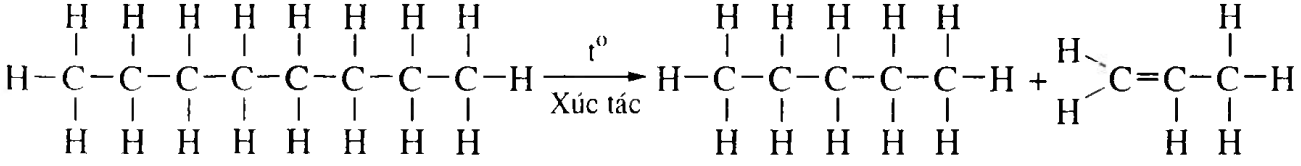
Khuynh hướng đehiđrat hóa giảm dần từ ancol bậc ba sang ancol bậc hai và bậc một. Thí dụ butanol chỉ bị đehiđrat hóa bởi axit sunfuric đặc ở 200°C, trong khi đó ở nhiệt độ sôi (khoảng 80°C) *tert*-butanol đã có thể bị tách nước bởi axit oxalic và chuyển thành isobutilen.

Phản ứng đehiđrat hóa bằng axit ở pha lỏng thường xảy ra có kèm chuyển vị. Vì vậy, trong công nghiệp người ta thường tiến hành đehiđrat hóa trên các chất xúc tác rắn như nhôm oxit, titan oxit v.v... Ở các điều kiện này sự chuyển vị xảy ra với mức độ không đáng kể.

3.7.3 Tổng hợp anken bằng phương pháp công nghiệp ở nhiệt độ cao

a) Crackinh xúc tác ankan

Phương pháp rẻ nhất để điều chế lượng lớn anken là crackinh xúc tác các thành phần của dầu mỏ bằng cách đun nóng hỗn hợp ankan khi có mặt chất xúc tác. Anken được hình thành nhờ sự cắt đứt liên kết để cho anken và ankan mạch ngắn hơn.



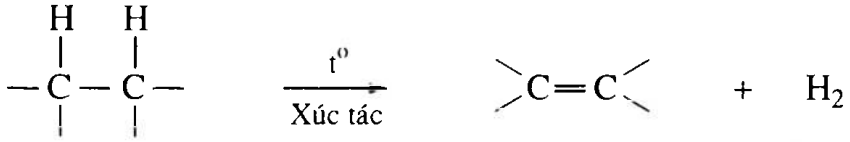
Ankan mạch dài — Ankan mạch ngắn hơn — Anken

Phản ứng crackinh chủ yếu được dùng để sản xuất anken thấp cho đến sáu cacbon. Phân tử khối cũng như tỉ lệ ankan và anken có thể điều chỉnh bằng sự thay đổi nhiệt độ, xúc tác và nồng độ hiđro trong quá trình crackinh.

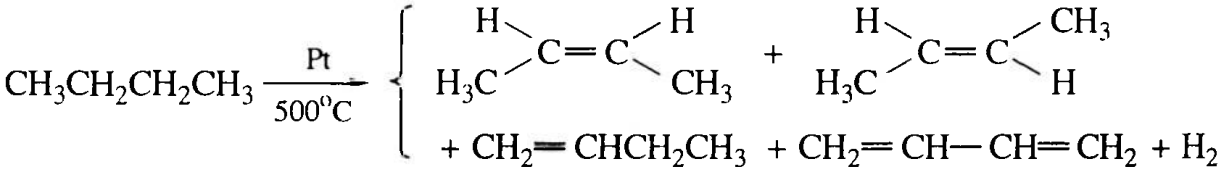
Crackinh xúc tác luôn tạo hỗn hợp sản phẩm nên phương pháp này không thích hợp cho mục đích điều chế anken ở phòng thí nghiệm.

b) Đehiđro hóa ankan

Đehiđro hóa là sự tách H_2 ra khỏi phân tử, hiđro này cũng được dùng cho phản ứng hiđro hóa.



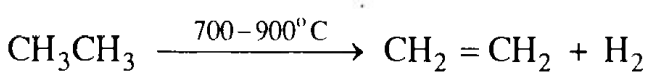
ΔH^o = + 20 đến + 30 kcal/mol (+80 đến + 120 kJ) ΔS^o = +30 eu*).



Quá trình hiđro hóa anken là quá trình phát nhiệt, với ΔH^o khoảng – 20 đến – 30 kcal (– 80 đến – 120 kJ). Vì vậy, đehiđro hóa là thu nhiệt và có giá trị ΔH^o dương, không thuận lợi. Sự thay đổi entropi của quá trình đehiđro hóa là rất thuận lợi (ΔS^o = +30 eu) vì một phân tử ankan chuyển thành hai phân tử (anken và hiđro) và hai phân tử sẽ hỗn loạn hơn một phân tử.

Hằng số cân bằng của cân bằng hiđro hóa - đehiđro hóa phụ thuộc vào sự thay đổi năng lượng tự do, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Ở nhiệt độ phòng giá trị entanpi chiếm ưu thế và quá trình hiđro hóa thuận lợi. Nhưng khi tăng nhiệt độ, giá trị entropi ($-T\Delta S$) trở nên rất lớn và chiếm ưu thế. Ở nhiệt độ đủ cao, quá trình đehiđro hóa sẽ thuận lợi.

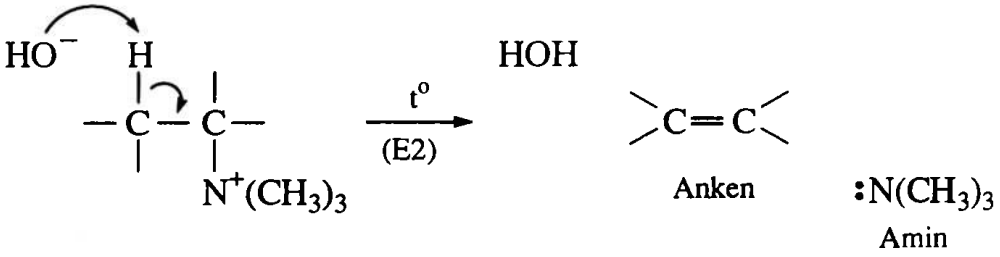
Quá trình đehiđro hóa cũng tương tự crackinh xúc tác. Trong cả hai trường hợp xúc tác được dùng để hạ thấp năng lượng hoạt động hóa và cả hai phản ứng cần nhiệt độ cao để làm tăng giá trị entropi thuận lợi ($-T\Delta S$) và để vượt qua giá trị entanpi không thích hợp. Rất đáng tiếc là phản ứng đehiđro hóa và crackinh xúc tác đều có khuynh hướng cho hỗn hợp sản phẩm nên không thích hợp cho việc điều chế anken ở phòng thí nghiệm. Trong công nghiệp người ta sản xuất etilen đi từ etan là một nguyên liệu dễ kiếm.



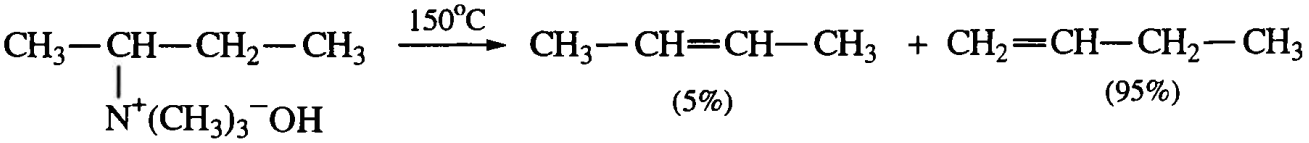
Phương pháp này chỉ dùng điều chế anken thấp, nói chung sản phẩm là hỗn hợp.

*) *1 eu = 1cal/kelvin.mol*

3.7.4 Tách loại Hopman (Hofmann)

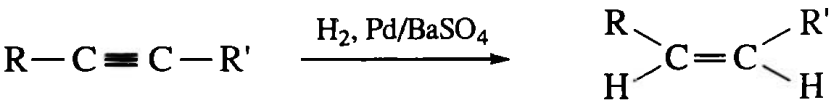


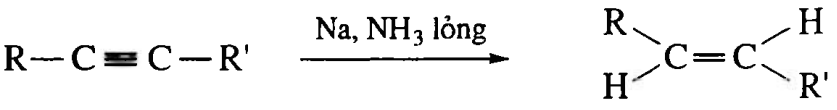
Thí dụ :



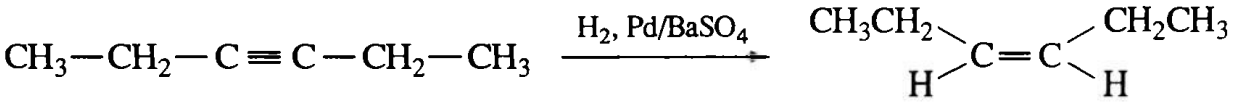
3.7.5 Phản ứng khử hóa ankin

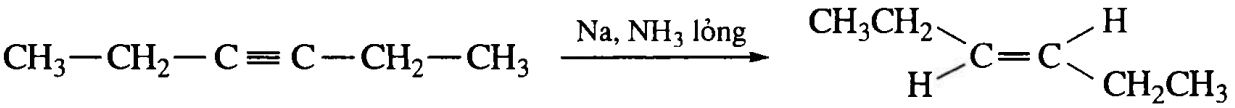
Có thể dừng quá trình hiđro hóa ankin ở anken nếu ta dùng xúc tác đã bị nhiễm độc. Tuỳ loại xúc tác đem dùng mà sản phẩm sẽ có cấu hình *cis* hoặc *trans*.





Thí dụ :



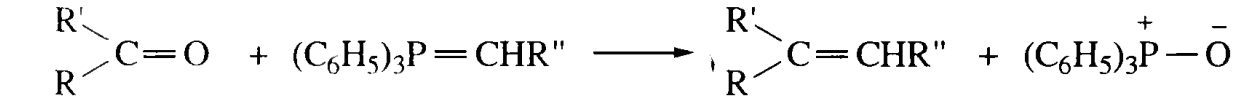


3.7.6 Phản ứng Vittic (Wittig)*)

Là phản ứng ngưng tụ anđehit hoặc xeton với các hợp chất có nhóm metylen hoạt động. Để điều chế anken, Vittic (1954) đã cho photphoankylen (ylit photpho) ngưng tụ với hợp chất cacbonyl :

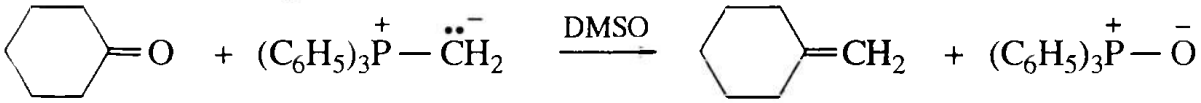
---

*) *Vittic G. (Georg Wittig ; 1897–1987), nhà hóa học Cộng hoà Liên bang Đức, đã phát minh ra một lớp hợp chất gọi là ylit (1954), dùng điều chế anken. Giải thưởng Noben hóa học (1979), cùng với nhà hóa học Hoa Kỳ H. C. Brao.*

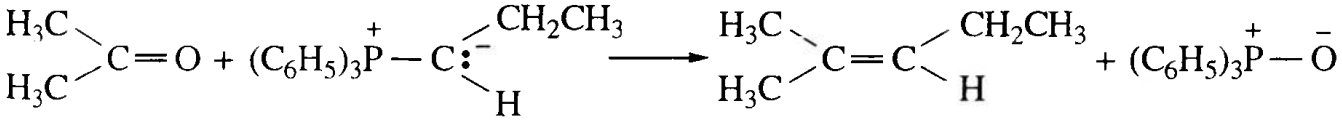


Andehit hoặc xeton — Ylit photpho — Anken — Triphenylphotphin oxit

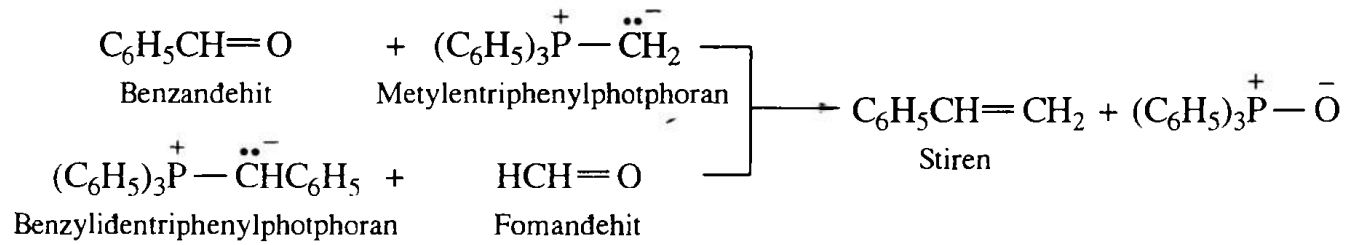
Thí dụ :



Metylentriphenyl-photphoran — Metylenxiclohexan (86%)



Phương pháp Vittic cho phép tổng hợp anken có cấu trúc cho trước. Thí dụ stiren có thể được tổng hợp từ hai tổ hợp chất đầu khác nhau :



Benzanđehit — Metylentriphenylphotphoran — Benzyliđentriphenylphotphoran — Fomanđehit — Stiren

3.7.7 Các phản ứng trao đổi

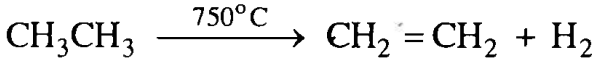
Phản ứng trao đổi giữa một hợp chất halogenua β,γ-không no và hợp chất Grinha cho ta anken :

Ankyl magie bromua

3.8 -Một số anken tiêu biểu

• **Eten** hay **etilen**, $CH_2=CH_2$, là chất khí không màu, có t_s – 103,8°C (– 155°F) và t_{nc} –169,4°C (– 273°F), hầu như không tan trong nước, cháy với ngọn lửa sáng, nhiều muội và tạo với không khí hỗn hợp nổ. Etilen được biết từ thế kỷ 18 và được phân lập ở dạng tinh khiết từ 1795.

Etilen được sản xuất từ etan của khí thiên nhiên bằng phương pháp crackinh nhiệt.



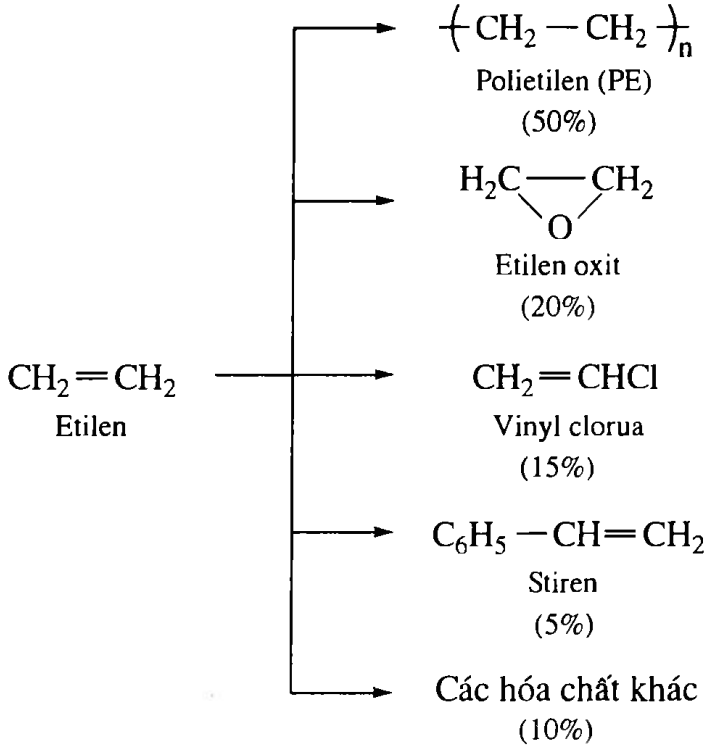
Etan — Etilen — Hiđro

Phản ứng cho đồng thời hai sản phẩm etilen và hiđro ; hiđro được dùng để khử nitơ đến amoniac dùng làm phân bón.

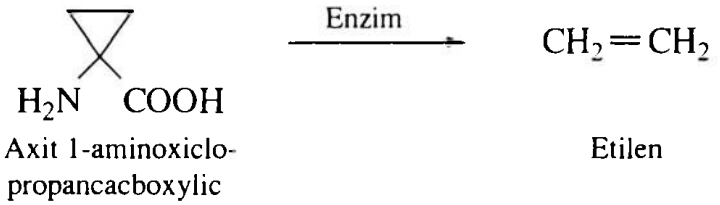
Etilen là chất hữu cơ tổng hợp quan trọng nhất, theo ý nghĩa về khối lượng, về giá trị và về số lượng các dẫn xuất. Khoảng một nửa số lượng etilen sản xuất ra được dùng điều chế polietilen ; 20% dùng điều chế đicloetilen và vinyl clorua ; 12% dùng điều chế etilen oxit

và các dẫn xuất ; và khoảng 8% dùng cho điều chế stiren. Ngoài ra etilen cũng được dùng để sản xuất những hợp chất quan trọng khác như etanol, vinyl axetat và axetanđehit.

Riêng Hoa Kỳ sản xuất hàng năm khoảng 5 triệu tấn etilen, 90% trong số này được dùng để sản xuất bốn hợp chất (polietilen, etilen oxit, vinyl clorua và stiren) như được dẫn ra dưới đây :



Etilen còn là một hocmon thực vật quan trọng : chỉ với một lượng nhỏ nó có thể làm chín một số lớn quả xanh. Etilen được tổng hợp trong cây ăn quả từ axit 1-aminoxiclopropancacboxylic (một amino axit).



Về mặt thương mại, nhiều trái cây được thu hái trước khi chín để dễ bảo quản và chuyên chở đi tiêu thụ ; khi quả xanh được đưa đến nơi đóng gói, người ta cho một lượng nhỏ khí etilen vào trong bao bì, làm sao cho quá trình chín kết thúc ngay khi đưa ra thị trường.

• **Propen** hay **propilen**, $CH_3CH = CH_2$ là chất khí có t_s – 47,6°C (– 53,7°F), t_{nc} – 185,1°C (– 301,2°F). Propilen có nhiều trong khí crackinh dầu mỏ và là một nguyên liệu hóa dầu quan trọng.

Propilen thô được ankyl hóa với isobutan có mặt chất xúc tác Friđen - Crap hình thành ra 2,3-đimetylpentan $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_3$, dùng trộn với xăng để tăng chỉ số octan. Polime hóa propilen dùng xúc tác axit cho các oligome (hỗn hợp các nonen, đođexen

và các olefin cao hơn) dùng làm phụ gia cho xăng. Một lượng lớn (25 - 30%) propilen được dùng sản xuất polipropilen. Phản ứng polime hóa được thực hiện dưới tác dụng của chất xúc tác Ziglơ - Natta. Khoảng 15% propilen được chuyển thành acrylonitrin bằng cách oxi hóa với sự có mặt của amoniac. Dưới tác dụng của các chất xúc tác axit, propilen (10%) có thể bị hiđrat hóa thành ancol isopropylic ; ancol này được dùng làm dung môi hoặc đehiđro hóa đến axeton. Qua con đường hình thành hợp chất trung gian isopropylbenzen từ propilen (10%) và benzen ta có thể nhận được phenol và axeton. Đây là phương pháp chính để sản xuất phenol. Ngoài ra, propilen còn được chuyển hóa thành propilen oxit, alyl clorua, epiclohiđrin và nhiều hợp chất khác nữa.

• **Các buten**

But-1-en và but-2-en cũng như isobutilen được lấy chủ yếu từ các khí crackinh.

But-1-en (và một số ank-1-en mạch dài hơn) còn có thể được điều chế từ etilen với sự có mặt của chất xúc tác triankyl nhôm dưới những điều kiện phản ứng nhất định (tương tự như vậy ta có thể điều chế 2- metylpenten từ propen).

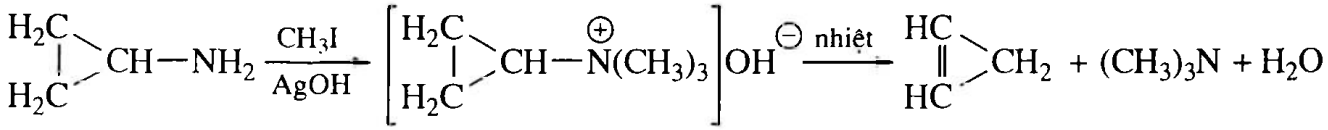
But-1-en và but-2-en được dùng chủ yếu để điều chế butađien.

But-1-en có thể trùng hợp bằng các chất xúc tác Ziglơ - Natta thành các polime có cấu hình đồng phía ; các polime này dai và có sức chịu kéo cao nên được dùng làm ống và cán thành lá.

Trùng hợp isobuten bằng BF_3 ở – 80°C cho các sản phẩm có thể dùng làm vật liệu cách điện và làm các màng mỏng. Đồng trùng hợp isobuten với một lượng nhỏ isopren hoặc butađien bằng chất xúc tác nhôm clorua ở – 80°C cho loại "cao su butyl" có thể lưu hóa được và rất ít thoát khí, vì vậy dùng để sản xuất các loại săm cho xe vận tải.

Ngoài ra các phương pháp tổng hợp isopren từ isobuten và điều chế anhiđrit maleic từ các hỗn hợp *n*-buten (x. chương 12) có ý nghĩa kỹ thuật. Một lượng lớn các buten được dùng để điều chế các đibuten và một số hiđrocacbon khác dùng làm nhiên liệu động cơ.

• **Xiclopropen**, được điều chế từ xiclopropylamin bằng cách metyl hóa triệt để rồi cất khan chất trimetylxiclopropylamoni hiđroxit hình thành :

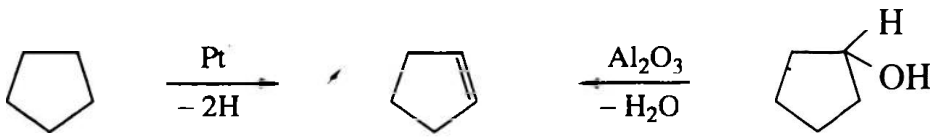


Xiclopropylamin — Xiclopropen

Xiclopropen rất không bền, có khuynh hướng trùng hợp mạnh và phản ứng mãnh liệt với brom cho 1,2-đibromxiclopropan.

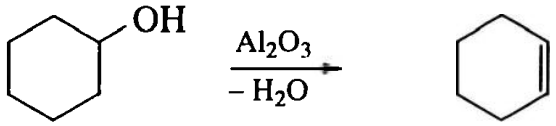
• **Xiclobuten**, được điều chế bằng cách nhiệt phân trimetylxiclobutylamoni hiđroxit, tương tự như ở phản ứng điều chế xiclopropen.

• **Xiclopenten**, được điều chế bằng cách đehiđrat hóa xiclopentanol hoặc đehiđrc hóa xiclopentan.



Xiclopenten

• **Xiclohexen**, được điều chế bằng cách đehiđrat hóa xiclohexanol :

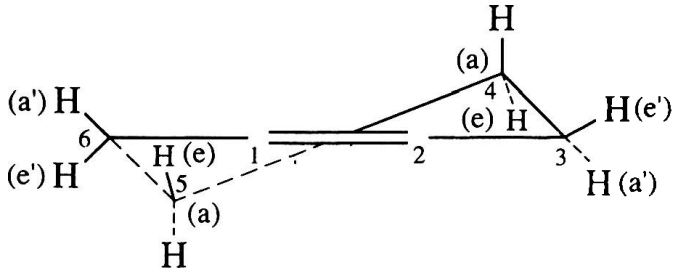


Xiclohexanol Xiclohexen

Xiclohexanol dùng cho phản ứng được điều chế từ phenol hoặc từ xiclohexanon :

Phenol Xiclohexanol Xiclohexanon

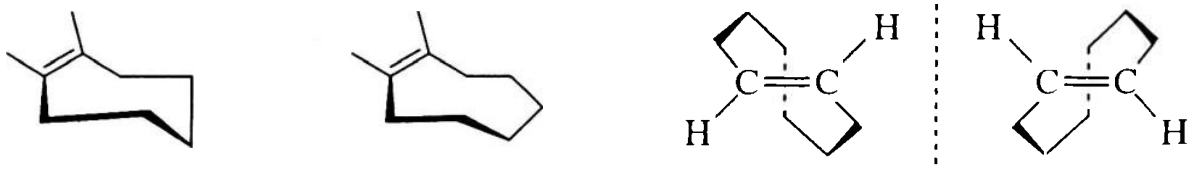
Xiclohexen tồn tại ưu tiên ở cấu dạng nửa ghế :



Các nguyên tử cacbon C_6, C_1, C_2 và C_3 của hệ thống anken nằm trên cùng một mặt phẳng. C_4 phân bố ở trên và C_5 ở dưới mặt phẳng đó. Trong đó khi các nguyên tử hiđro của C_4 và C_5 là *axial* (a) hoặc *equatorial* (e) thì các hiđro của C_3 và C_6 hơi chệch ra khỏi các hướng này một chút, chúng được phân bố "hầu như *axial*" (*quasi - axial*) (a') và "hầu như *equatorial*" (*quasi - equatorial*) (e').

• **Các xicloanken khác**

Xiclohepten có thể được điều chế từ nhiều hợp chất thiên nhiên có khung xicloheptan. Do có sức căng góc, các *trans*-xicloanken với số mắt vòng từ bảy trở xuống không thể tồn tại. Trái lại, ở xicloocten, xiclononen và xiclođexen, người ta đã biết cả hai dạng đồng phân hình học của chúng. *trans*-Xicloocten có cấu trúc không trùng vật - ảnh và đã được tách thành hai chất đối quang.



Xiclohepten *cis*-Xicloocten *trans*-Xicloocten

Còn khi phân tử có hai liên kết đôi biệt lập, nhiệt hiđro hoá là tổng nhiệ hiđro hoá của từng liên kết đôi riêng biệt. Thí dụ nhiệt hiđro hoá của penta-1,4-đien l – 60,2 kcal (– 252 kJ), gấp đôi nhiệt hiđro hoá của pent-1-en.

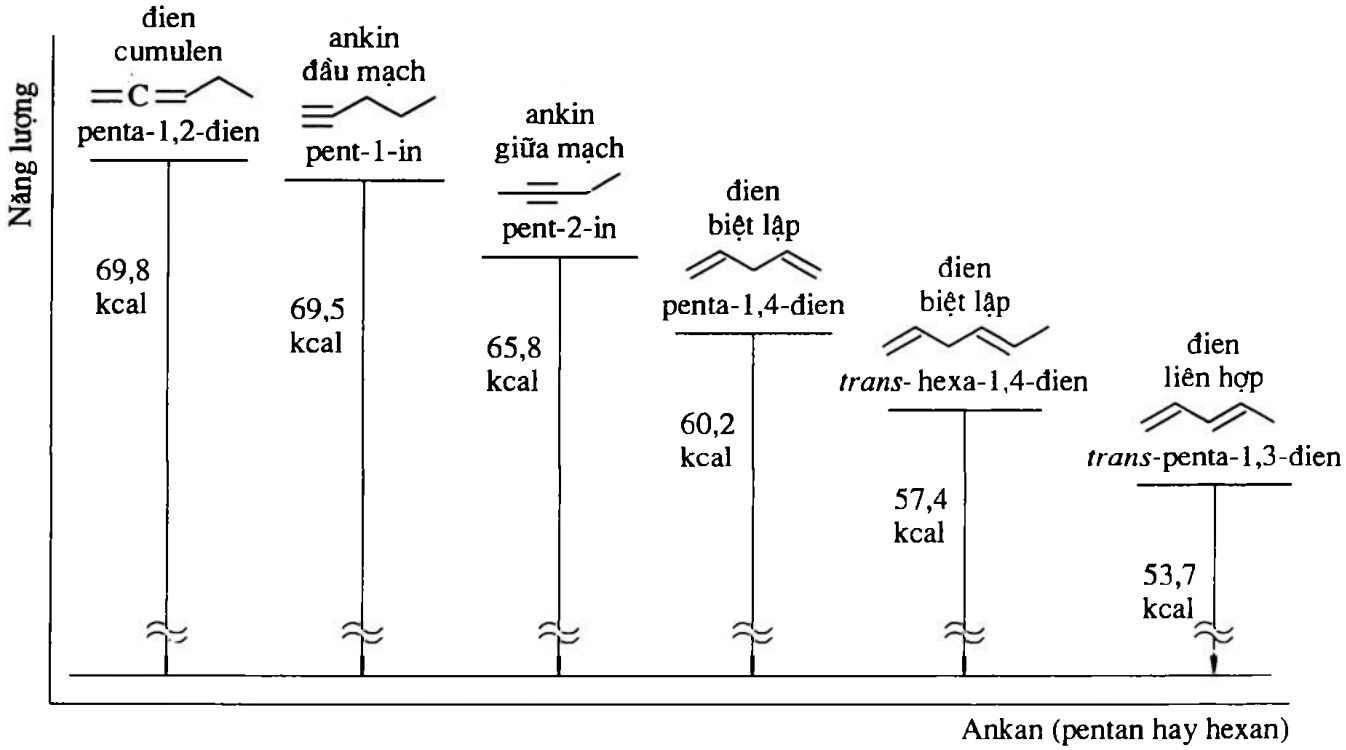
$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Penta-1,4-đien $\Delta H^o = -60,2$ kcal (– 252 kJ

Đối với các đien liên hợp, nhiệt hiđro hoá nhỏ hơn tổng các liên kết đôi riêng biệt Thí dụ *trans*-penta-1,3-đien có một liên kết đôi một lần thế giống như liên kết đôi tron pent-1-en và một liên kết đôi hai lần thế giống như liên kết đôi trong pent-2-en. Tổng nhiệ hiđro hoá của pent-1-en và pent-2-en là – 57,4 kcal (– 240 kJ), nhưng nhiệt hiđro hoá củ *trans*-penta-1,3-đien là – 53,7 kcal (– 225 kJ), cho thấy đien liên hợp bền hơn vào khoản 3,7 kcal (15 kJ).

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

trans-Penta-1,3-đien $\Delta H^o = -53,7$ kcal (– 225 kJ



Hình 3.7 Nhiệt hiđro hoá và độ bền tương đối của đien liên hợp, đien biệt lập, đien cumulen, ankin đầu mạch và ankin giữa mạch

Trong trường hợp có hai liên kết đôi liền nhau, thí dụ penta-1,2-đien với nhiệt hiđrc hoá là – 69,8 kcal (– 292 kJ).

$$CH_2 = C = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

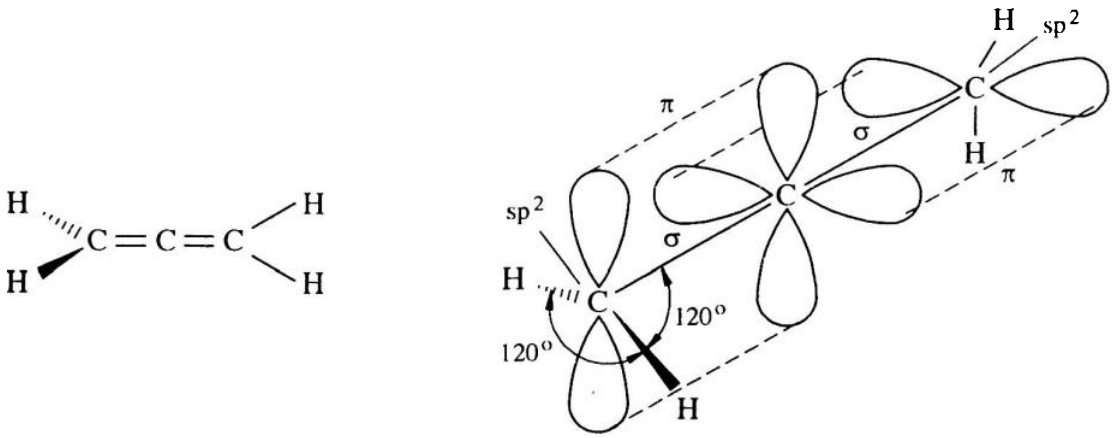
Penta-1,2-đien (Etylalen) Pentan $\Delta H^o = -69,8$ kcal (– 292 kJ)

Như vậy, penta-1,2-đien kém bền hơn penta-1,4-đien là 9,6 kcal (40,3 kJ) và kém đien liên hợp (penta-1,3-đien) là 16,1 kcal (67,5 kJ).

Bởi vì penta-1,2-đien có nhiệt hiđro hoá lớn hơn penta-1,4-đien, ta có thể kết luận là các liên kết đôi liền nhau của alen thì kém bền hơn các liên kết đôi biệt lập và còn kém bền hơn nhiều so với các liên kết đôi liên hợp. Hình 3.7 tóm tắt độ bền tương đối của các đien biệt lập, liên hợp và liền nhau và so sánh chúng với các ankin.

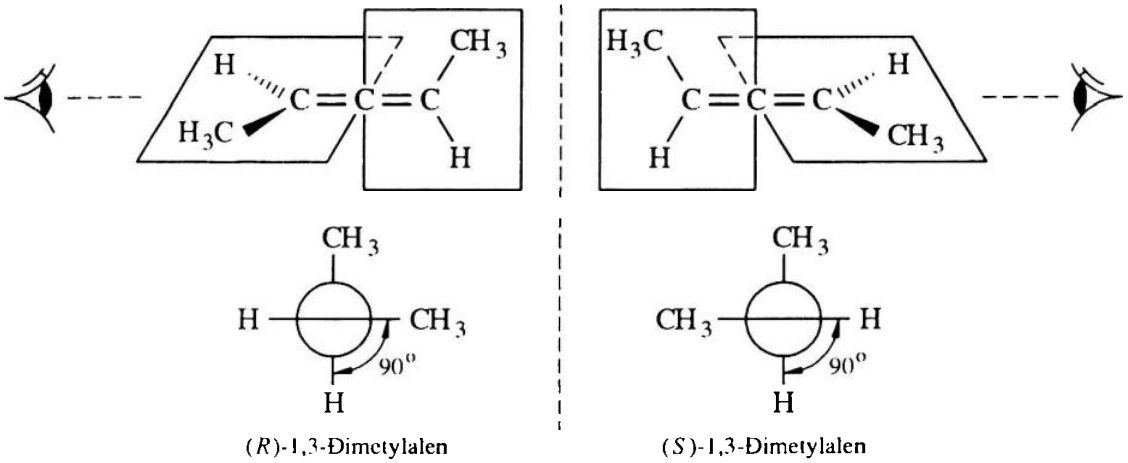
3.11 Alen và đồng đẳng

Trong alen cả hai nguyên tử cacbon đầu mạch ở trạng thái lai hoá sp^2 còn nguyên tử cacbon giữa mạch lại ở vào trạng thái lai hoá sp. Ba nguyên tử cacbon đó nằm trên một đường thẳng. Nguyên tử cacbon giữa mạch liên kết với hai nguyên tử cacbon ở hai đầu bằng hai liên kết σ đồng phương sp-sp^2. Hai electron còn lại ở nguyên tử cacbon giữa mạch chiếm các obitan p trực giao với nhau ; các liên kết π tạo thành do sự xen phủ của các obitan p của nguyên tử cacbon ở giữa mạch và các obitan p của nguyên tử cacbon ở hai đầu cũng phải trực giao và như vậy hai nhóm metylen được phân bố trong các mặt phẳng thẳng góc với nhau. Hình 3.8 dẫn ra cấu trúc không gian ba chiều của alen



Hình 3.8 Hai mặt phẳng chứa nhóm metylen ở hai đầu phân tử alen thẳng góc với nhau

Bản thân phân tử alen là đối xứng, nhưng nếu ở mỗi nguyên tử cacbon đầu mạch có hai nhóm thế khác nhau thì phân tử trở thành bất đối xứng (phân tử không trùng vật-ảnh) và khi đó sẽ xuất hiện đồng phân quang học. Thí dụ penta-2,3-đien (1,3-đimetylalen) không có mặt phẳng và tâm đối xứng và do đó phân tử là không trùng vật-ảnh.



(*R*)-1,3-Đimetylalen (*S*)-1,3-Đimetylalen

Mặt phẳng gương

Đôi đối quang 1,3-đimetylalen

Công thức phối cảnh (trên). Công thức chiếu Niumen (dưới)

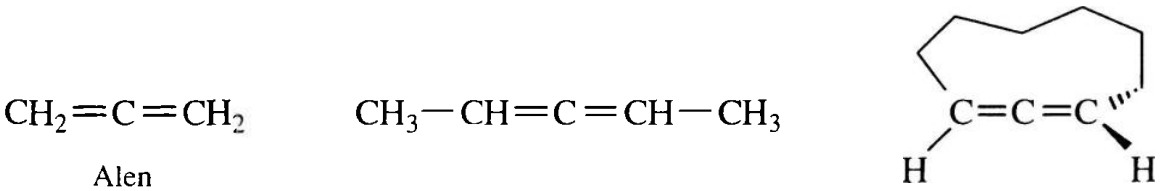
B. POLIEN

3.9 Phân loại polien

Polien là những hiđrocacbon mà phân tử có từ hai liên kết đôi trở lên. Hiđrocacbon mà phân tử chứa hai liên kết đôi được gọi là đien, chứa ba liên kết đôi là trien, chứa bốn liên kết đôi là tetraen, v.v...

Việc phân loại tiếp theo dựa vào vị trí tương đối của các liên kết đôi trong phân tử.

Polien mà các liên kết đôi ở liền nhau được gọi là cumulen. Thí dụ đơn giản nhất cho loại này là chất alen (propa-1,2-đien), có đặc điểm là cả hai liên kết đôi đều xuất phát từ cùng một nguyên tử cacbon.

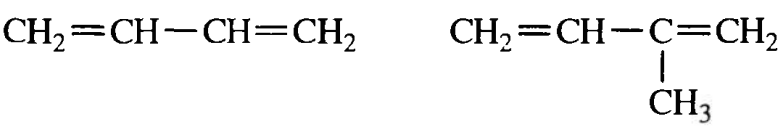


Alen (Propa-1,2-đien)

1,3-Đimetylalen

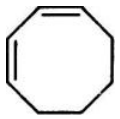
Xiclonona-1,2-đien

Polien mà các liên kết đôi cách nhau bởi một liên kết đơn (liên kết đôi luân phiên với liên kết đơn) được gọi là polien liên hợp.



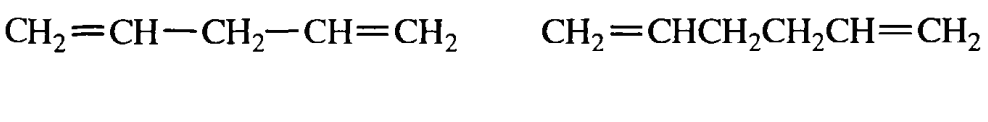
Buta-1,3-đien

Isopren



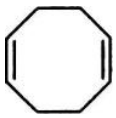
Xicloocta-1,3-đien

Polien mà các liên kết đôi ở cách xa nhau từ hai liên kết đơn trở lên được gọi là polien biệt lập.



Penta-1,4-đien

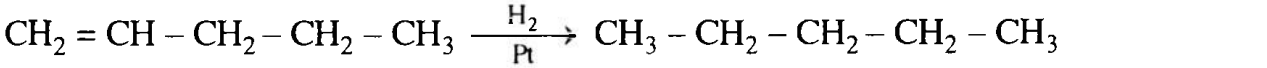
Hexa-1,5-đien



Xicloocta-1,5-đien

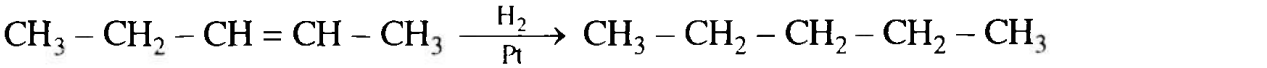
3.10 Độ bền tương đối của các ankađien

Ở mục 3.4.1, ta đã dùng nhiệt hiđro hoá để so sánh độ bền tương đối của các anken. Thí dụ nhiệt hiđro hoá của pent-1-en và *trans*-pent-2-en cho thấy rằng liên kết đôi hai lần thế *trans*-pent-2-en là 2,6 kcal/mol (10 kJ/mol) bền hơn liên kết đôi một lần thế trong pent-1-en.



Pent-1-en

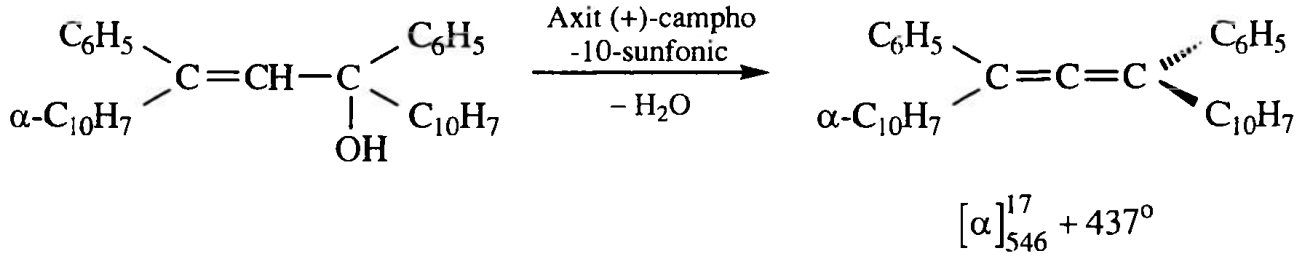
$\Delta H^o = -30{,}0$ kcal (-125 kJ)



trans-Pent-2-en

$\Delta H^o = -27{,}4$ kcal (-115 kJ)

Khả năng tồn tại đồng phân quang học kiểu alen đã được Van Hop tiên đoán từ năm 1874, nhưng mãi tới năm 1935 Minxơ (W. H. Mills) mới tổng hợp được diphenyl-đi-α-naphtylalen quang hoạt (hình 3.9)

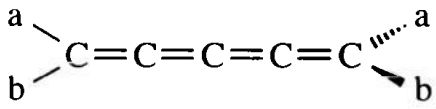


Hình 3.9 Tổng hợp bất đối xứng alen quang hoạt

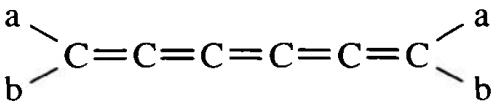
Alen nhận được có độ quay cực riêng khá lớn $[\alpha]_{546}^{17} + 437^{o}$ (trong benzen). Nếu dùng tác nhân tách nước là axit (–)-campho-10-sunfonic ta sẽ nhận được đối quang quay trái với $[\alpha]_{546}^{17} - 437^{o}$ (benzen).

Cả hai đối quang đều rất bền, tính quang hoạt của chúng được bảo toàn kể cả trường hợp đun rất lâu trong đecalin ở 190°C.

Ngoài ra, về mặt lý thuyết cũng dự đoán rằng những polien cao tương tự alen (tức cumulen) có số nối đôi chẵn trong phân tử thì các nhóm thế ở hai đầu mạch cacbon nằm trong hai mặt phẳng thẳng góc với nhau và do đó có thể tồn tại dưới dạng các đồng phân quang học. Còn ở các cumulen có số nối đôi lẻ thì các nhóm thế ở hai đầu mạch chỉ nằm trong một mặt phẳng mà thôi và chúng có thể tồn tại dưới dạng các đồng phân hình học.



Cumulen có số nối đôi chẵn
(có đồng phân quang học)



Cumulen có số nối đôi lẻ
(có đồng phân hình học)

3.11.1 Tính chất hóa học của các alen

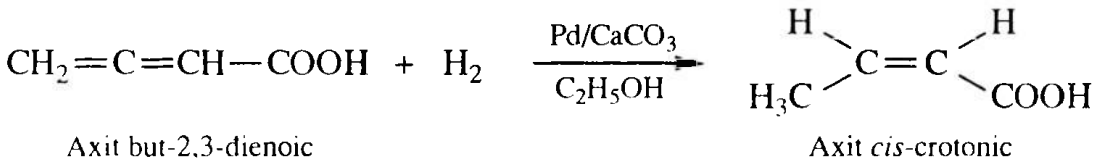
Các alen thuộc vào loại những hợp chất có khả năng phản ứng cao với nhiều loại tác nhân khác nhau. Dưới đây ta sẽ xét lần lượt một số phản ứng.

a) Phản ứng hiđro hoá và oxi hoá

Với sự có mặt của chất xúc tác như Pt, Pd, hoặc Ni, các alen dễ dàng được hiđro hoá đến hiđrocacbon no :

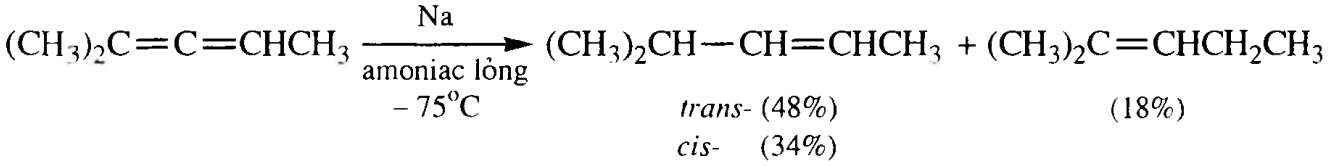
$$RCH=C=CH_2 + 2H_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{Pt} RCH_2CH_2CH_3$$

Trong một số trường hợp chỉ xảy ra hiđro hoá một phần. Thí dụ hiđro hoá axit but-2,3-đienoic với sự có mặt xúc tác paladi có thêm canxi cacbonat tạo sản phẩm axit *cis*-crotonic, ứng với sự cộng hợp *syn* hiđro vào liên kết đôi được thế ít nhất.



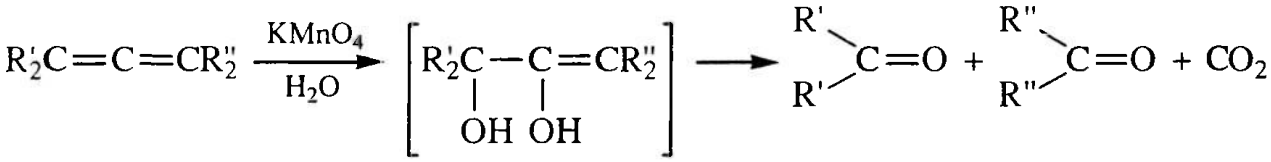
Axit but-2,3-dienoic — Axit *cis*-crotonic

Khác với sự hiđro hoá xúc tác, khi khử alen bằng dung dịch natri trong amoniac lỏng, phản ứng không đặc thù lập thể và xảy ra chủ yếu ở liên kết đôi được thế nhiều nhất :



Đáng chú ý là alen không bị khử bởi lithi nhôm hiđrua.

Alen đặc biệt dễ bị oxi hoá bởi các tác nhân thường dùng oxi hoá anken. Dung dịch nước của kali pemanganat trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu, cũng như dung dịch kali pemanganat trong axit axetic hoặc pyriđin phá vỡ phân tử alen đến các hợp chất cacbonyl :

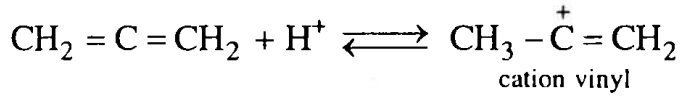


Phương pháp này đôi khi cũng được dùng để xác định cấu trúc của alen.

b) Phản ứng cộng electrophin

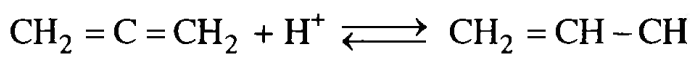
b_1) Cộng hiđro halogenua

Tiểu phân electrophin có thể được cộng vào nguyên tử cacbon đầu mạch cũng như giữa mạch. Trong trường hợp thứ nhất khi cộng proton thì sản phẩm trung gian là cacbocation vinyl, điện tích dương định xứ trên nguyên tử cacbon trung tâm và liên kết π còn lại không tham gia giải tỏa điện tích dương để bền hoá cacbocation, bởi vì các electron p của nó thẳng góc với obitan p mang điện tích dương.



cation vinyl

Sự tấn công của proton vào nguyên tử cacbon trung tâm về hình thức cấu tạo thành cation alyl :



Tuy nhiên, cacbocation bậc một chỉ thuần tuý là dấu hiệu hình thức có thể sắp xếp nó vào cacbocation alyl, bởi vì obitan p trống của nó cũng thẳng góc với các electron của liên kết π. Theo các dữ kiện tính toán của hoá lượng tử *ab initio* và các phản ứng ở pha khí, cacbocation alyl bậc một kém bền hơn cation vinyl bậc hai. Do đó sự cộng hợp HCl, HBr và HI vào alen xảy ra theo đặc thù vùng một cách nghiêm ngặt, tạo thành sản phẩm có halogen đính vào cacbon trung tâm.

$$CH_2=C=CH_2 + HX \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{HX} CH_3-CX_2-CH_3$$

Tương tự như vậy, khi cộng hợp DCl vào alen, trong sản phẩm phản ứng, đơteri chỉ có trong nhóm metyl :

$$CH_2=C=CH_2 + DCl \longrightarrow CH_2D-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{DCl} CH_2DCCl_2CH_2D$$

b_2) Phản ứng cộng gốc vào alen

Các alen không chỉ tiếp nhận phản ứng cộng electrophin mà còn tiếp nhận cả phản ứng cộng theo cơ chế gốc tự do. Thí dụ :

$$CH_2=C=CH_2 + CCl_3Br \xrightarrow{h\nu} CCl_3CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad (88\%)$$

$$CH_2=C=CH_2 + CF_3I \xrightarrow{h\nu} CF_3CH_2-\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad (96\%)$$

$$CH_2=C=CH_2 + C_6H_5SH \xrightarrow{h\nu} C_6H_5S-CH_2-CH=CH_2 \quad (80\%)$$

$$+ CH_3-\underset{\displaystyle SC_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad (20\%)$$

Sự cộng hợp gốc HBr vào alen tạo ra hai đồng phân cấu tạo theo tỷ lệ ~1 : 1

$$CH_2=C=CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{pentan, } -78^oC]{h\nu} BrCH_2-CH=CH_2 + CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

(48%) (52%)

Đối với các alen thế, phản ứng xảy ra như sau :

$$(CH_3)_2C=C=CH_2 + C_2H_5SH \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_2C=\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}-CH_3 \quad (89\%)$$

Như vậy, các nhóm thế trong phân tử alen đều có ảnh hưởng giống nhau lên sự chọn lựa lập thể vùng của phản ứng cộng electrophin và cộng gốc vào nối đôi.

Những điều vừa nêu trên phù hợp với cơ chế của sự tạo thành cation vinyl là sản phẩm trung gian của phản ứng cộng electrophin HX vào alen.

Buta-1,2-đien và penta-2,3-đien phản ứng với HCl nhanh gấp 200 và 4.000 lần tương ứng so với propađien.

b_3) Cộng halogen

Trong điều kiện thật êm dịu, một phân tử brom hoặc clo dễ dàng cộng hợp vào alen để tạo thành 2,3-đihalogenpropen. Sự cộng hợp phân tử halogen thứ hai chậm hơn rất nhiều so với cộng phân tử halogen thứ nhất và dẫn tới 1,2,2,3-tetrahalogenpropan :

$$CH_2=C=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{KBr} BrCH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Br_2;\ KBrO_3} BrCH_2CBr_2CH_2Br$$

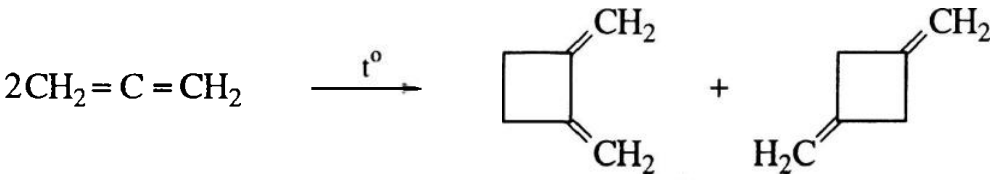
Đối với phản ứng cộng hợp clo, brom, cũng như ClBr và ICl vào alen theo cơ chế tạo thành cacbocation vinyl hoặc alyl với sự cộng hợp tiếp theo ion halogenua :

$$CH_2=C=CH_2 + Br_2 \rightleftharpoons \underset{\text{cacbocation vinyl}}{BrCH_2-\overset{+}{\underset{\underset{Br^-}{|}}{C}}=CH_2} \xrightarrow{Br^-} BrCH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{C}=CH_2$$

Trong trường hợp các alen thế (1-ankyl- ; 1,1-điankyl- và 1,3- điankylalen), sự tấn công electrophin xảy ra ở nguyên tử cacbon trung tâm lai hoá sp, còn anion halogenua sẽ cộng hợp tiếp theo vào cacbon đầu mạch của cacbocation.

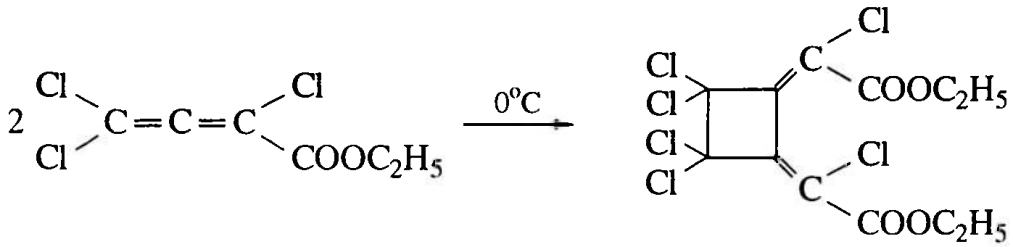
b_4) Phản ứng cộng đóng vòng các alen

Khi đime hoá propađien tạo thành hỗn hợp 1,2- và 1,3-đimetylenxiclobutan với tỷ lệ sản phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng :

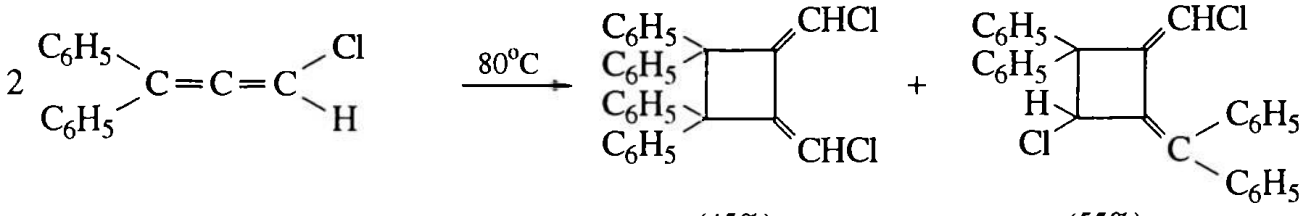


t = 110°C	(100%)	(0%)
t = 170°C	(65%)	(35%)

Về nguyên tắc sự đime hoá các alen thế sẽ hình thành hai dẫn xuất đồng phân 1,2-đimetylenxiclobutan không có lẫn 1,3-đimetylenxiclobutan :

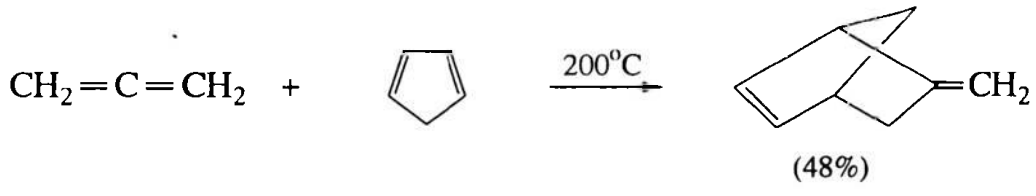


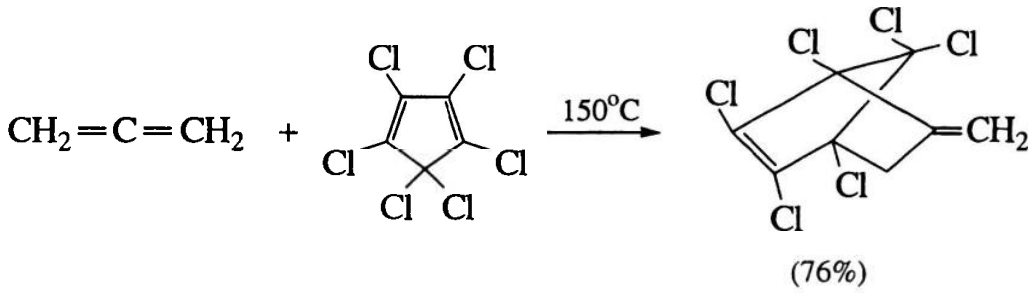
(100%)



(45%) (55%)

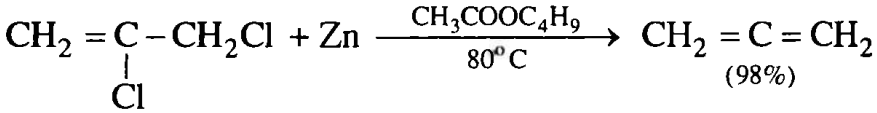
Alen cũng tiếp nhận phản ứng cộng hợp đóng vòng Đinxơ - Anđơ [2 + 4] và giữ vai trò đienophin.





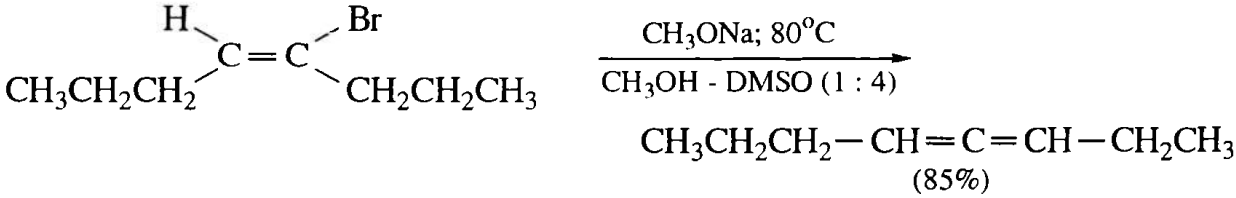
3.11.2 Phương pháp điều chế

Thành viên đầu tiên của dãy đồng đẳng alen là propađien được điều chế bằng cách dùng kẽm tách hai nguyên tử clo của 2,3-điclopropen :

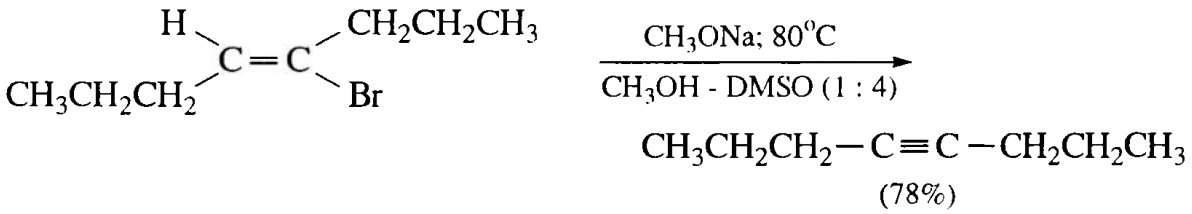


Alen nhận được bằng phương pháp này tinh khiết về mặt sắc ký, không lẫn sản phẩm polime hoá và dẫn xuất halogen.

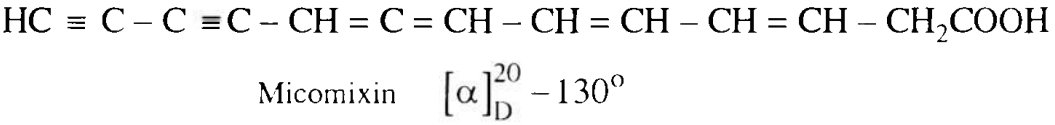
Cũng cần phải nói rằng gần bốn chục năm vừa qua là thời gian phát triển mạnh mẽ của hoá học alen do đó người ta đã đưa ra được một số phương pháp chung để tổng hợp alen. Một trong những phương pháp đó là đehiđrohalogen hoá các *cis*-vinylhalogenua dưới tác dụng của các ion ancolat hoặc bazơ mạnh khác :



cis-4-Bromoct-4-en tách E2 (x. mục 8.3.2) tạo thành chủ yếu octa-3,4-đien với hiệu suất 85%. Tỷ lệ hai sản phẩm, tách *syn* và *anti* là 1 : 1500. Do kết quả của phản ứng tách *trans* từ *trans*-4-bromoct-4-en chỉ nhận được một sản phẩm là oct-4-in :



Trong thiên nhiên, người ta cũng gặp các dẫn xuất của alen, thí dụ kháng sinh quang hoạt **Micomixin** được sản xuất bởi vi sinh vật *Odontia bicolor*.



3.12 Các polien liên hợp

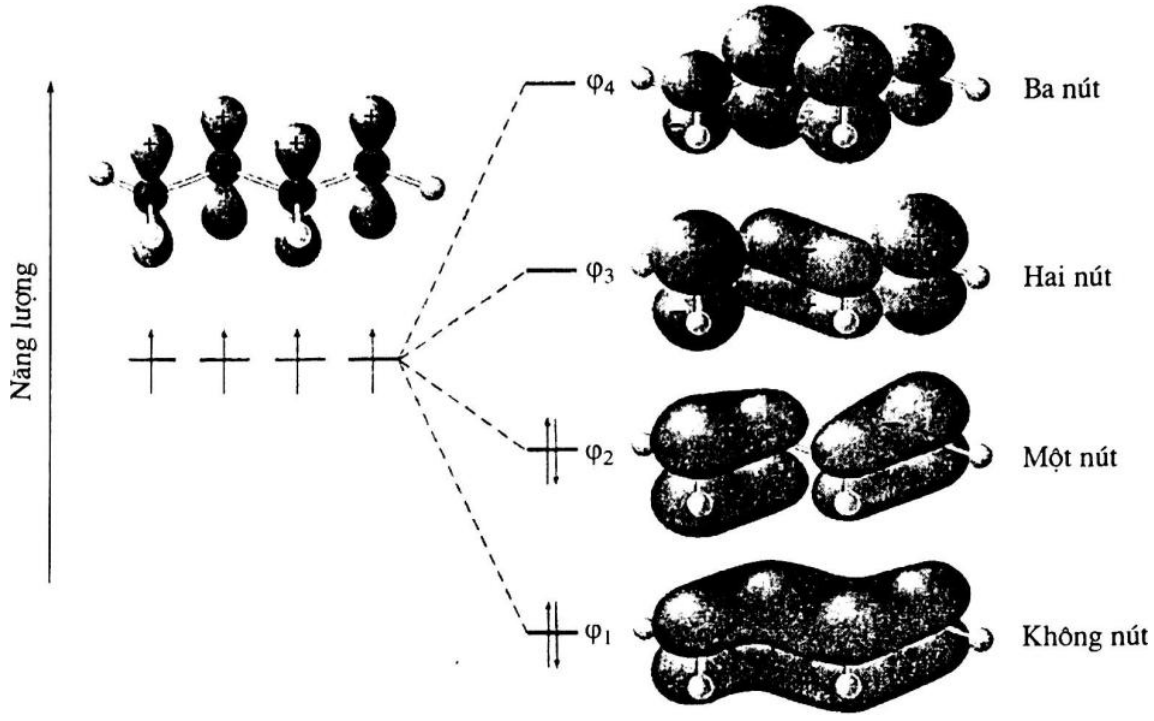
3.12.1 Cấu trúc của buta-1,3-đien

Đối với những phân tử có nhiều liên kết đôi luân phiên với liên kết đơn như buta-1,3-đien $CH_2 = CH - CH = CH_2$, hexa-1,3,5-trien $CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$, v.v... người ta có thể thiết lập mô hình obitan nguyên tử cho các electron p (hình 3.10). Tương tự như trong phân tử etilen, nguyên tử cacbon trong các hệ đó đều ở trạng thái lai hoá sp^2 và hệ các liên kết σ là một hệ phẳng. Ở các hệ này có sự xen phủ của các obitan p thuần khiết. Đối với phân tử buta-1,3-đien, các tính toán cơ lượng tử cho thấy rằng bốn obitan p có thể tạo ra bốn obitan phân tử φ với năng lượng khác nhau.

Trong obitan phân tử φ_1 với năng lượng thấp nhất các obitan p xen phủ nhau không những giữa các nguyên tử $C_1 - C_2$ và $C_3 - C_4$ mà còn cả giữa hai nguyên tử $C_2 - C_3$. Như vậy obitan phân tử φ_1 bao trùm tất cả bốn nguyên tử cacbon. Người ta gọi đó là *obitan giải toả* hay là *obitan không khu trú*.

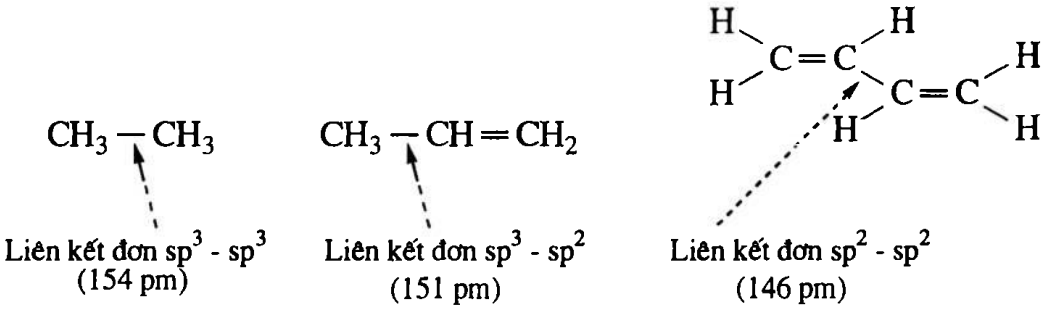
Obitan phân tử φ_2 có mặt nút ở vùng không gian giữa hai nguyên tử $C_2 - C_3$, nghĩa là ở đó không có sóng electron π. Vì vậy, năng lượng của obitan φ_2 cao hơn obitan φ_1. Người ta gọi đó là *obitan không khu trú*

Ở obitan phân tử φ_3 có hai mặt nút trong những vùng giữa các nguyên tử $C_1 - C_2$ và $C_3 - C_4$. Còn ở obitan phân tử φ_4 những mặt nút xuất hiện giữa mỗi cặp nguyên tử cacbon cạnh nhau ($C_1 - C_2$, $C_2 - C_3$, $C_3 - C_4$). Những obitan phân tử này có năng lượng rất cao nên chỉ có thể xuất hiện ở trạng thái kích thích của phân tử. Ở trạng thái cơ bản chỉ có thể có hai obitan φ_1 và φ_2, chủ yếu là φ_1. Hệ phân tử có obitan giải toả như buta-1,3-đien gọi là hệ liên hợp.



Hình 3.10 Bốn obitan phân tử của buta-1,3-đien được tạo thành từ bốn obitan nguyên tử p

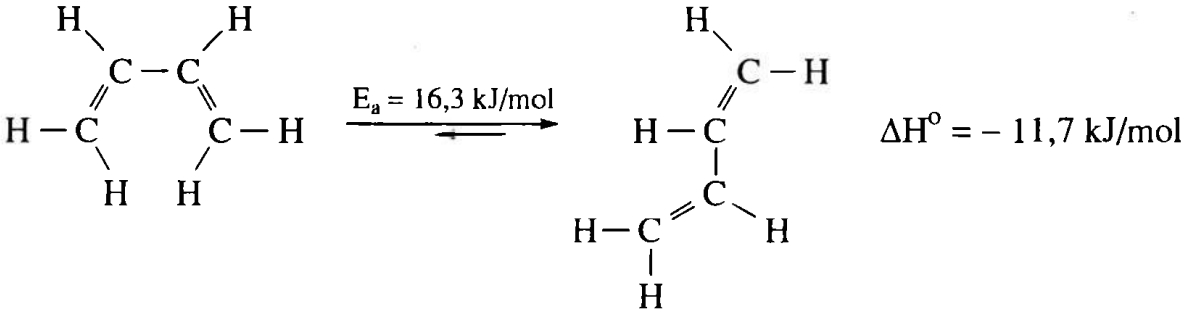
Độ dài của các liên kết đơn cacbon - cacbon trong etan, propen và buta-1,3-đien giảm dần theo thứ tự etan (154 pm) > propen (151 pm) > buta-1,3-đien (146 pm).



Liên kết đơn giữa C_2 và C_3 của buta-1,3-đien đặc biệt ngắn. Điều này có thể được giải thích bằng hai nguyên nhân. Thứ nhất là dựa trên cơ sở sự lai hoá của các nguyên tử cacbon tạo thành liên kết đơn. Trong etan, liên kết đơn tạo thành giữa hai nguyên tử cacbon lai hoá sp^3. Còn trong buta-1,3-đien liên kết đơn tạo thành giữa hai nguyên tử cacbon lai hóa sp^2. Liên kết đơn này có đặc tính s nhiều hơn các liên kết đơn trong ankan, vì thế nó ngắn hơn và bền vững hơn. Độ dài của liên kết đơn trong propen thì ở giữa, bởi vì nó tạo thành từ một cacbon lai hoá sp^2 và một cacbon lai hoá sp^3.

Theo cách giải thích thứ hai, liên kết $C_2 - C_3$ trong buta-1,3-đien là ngắn, bởi vì có sự giải toả electron π trong các obitan phân tử liên kết. Theo cách giải thích này, sự giải toả electron π dẫn đến tạo thành một phần liên kết đôi giữa hai nguyên tử cacbon C_2 và C_3 và như vậy độ dài của liên kết này sẽ là ở giữa liên kết đơn trong ankan (154 pm) và liên kết đôi trong anken (133 pm). Theo cách giải thích này, một phần liên kết đôi giữa C_2 và C_3 làm bền hoá đien.

Mặc dù sự giải toả electron làm bền hoá buta-1,3-đien nhưng không cản trở sự quay xung quanh liên kết đơn $C_2 - C_3$. Sự quay tạo ra hai cấu dạng *s-cis* và *s-trans*



Cấu dạng *s - cis* của buta-1,3-đien (~ 5%)

Cấu dạng *s - trans* của buta-1,3-đien (~ 95%)

Cấu dạng *s-trans* có hai liên kết đôi ở hai phía của liên kết đơn nên bền hơn cấu dạng *s-cis* là dạng có hai liên kết đôi ở cùng một phía của liên kết đơn (tiếp đầu ngữ *s* trong *s-cis* và *s-trans* xuất phát từ single bond) 2,8 kcal/mol (11,7 kJ/mol). Sự chuyển hoá lẫn nhau giữa hai cấu dạng *s-cis* và *s-trans* của buta-1,3- đien chỉ cần 3,9 kcal/mol (16,3 kJ/mol), giá trị này cũng bằng năng lượng cần thiết cho sự chuyển hoá lẫn nhau giữa các cấu dạng của butan. Do đó hai cấu dạng trên có thể chuyển hoá lẫn nhau rất nhanh ở nhiệt độ phòng.

3.12.2 Tính chất hoá học của đien liên hợp

Tính chất hoá học của polien biệt lập hoàn toàn giống như anken. Riêng alen có tính chất khác hẳn anken. Polien liên hợp thì cũng tương tự anken, ngoài ra chúng còn tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng Đinxơ - Anđơ.

a) Phản ứng cộng 1,2 và cộng 1,4 vào đien liên hợp

Cộng electrophin vào đien liên hợp

Hiđro halogenua, halogen và một số tác nhân electrophin khác cộng vào đien liên hợp theo cơ chế cộng electrophin tạo ra hỗn hợp các sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4, có nghĩa là cộng vào một liên kết đôi và cộng vào hai nguyên tử cacbon đầu mạch của hệ liên hợp.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{3-Brombut-1-en (Sản phẩm cộng 1,2)}}{CH_3-\underset{Br}{CH}-CH=CH_2} + \underset{\text{1-Brombut-2-en (Sản phẩm cộng 1,4)}}{CH_3-CH=CH-\underset{Br}{CH_2}}$$

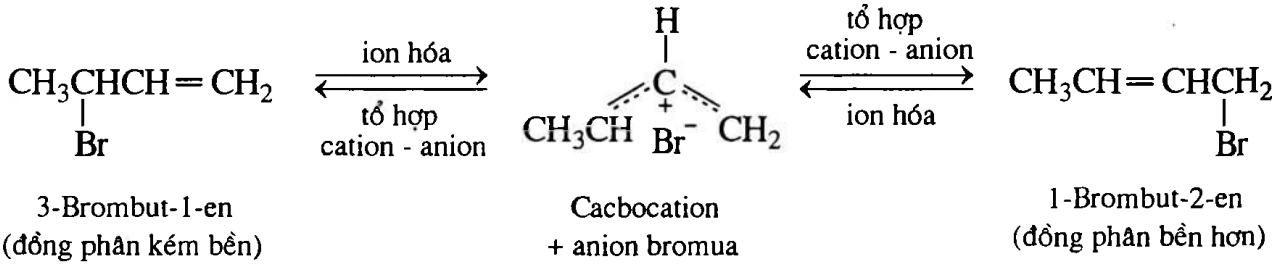
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{3,4-Đibrombut-1-en (Sản phẩm cộng 1,2)}}{\underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH=CH_2} + \underset{\text{1,4-Đibrombut-2-en (Sản phẩm cộng 1,4)}}{\underset{Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{Br}{CH_2}}$$

Tỷ lệ giữa các sản phẩm cộng hợp phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ phản ứng. Thí dụ, phản ứng cộng electrophin HBr vào buta-1,3-đien, nếu tiến hành phản ứng ở – 80°C sản phẩm cộng 1,2 chiếm ưu thế. Nhưng nếu sau đó nâng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng này lên 40°C, hoặc tiến hành phản ứng ở 40°C thì sản phẩm cộng 1,4 lại chiếm ưu thế. Sở dĩ như vậy là vì trước tiên H^+ tấn công vào một liên kết π để tạo thành cacbocation alyl trung gian, ở đó điện tích dương không tập trung ở C_2 mà giải toả sang C_4, nhờ đó mà cacbocation alyl ổn định hơn.

$$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} \longrightarrow \left[CH_3\overset{+}{C}HCH=CH_2 \leftrightarrow CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2\right] \equiv CH_3-\overset{\delta+}{\underset{2}{CH}}\cdots\overset{3}{CH}\cdots\overset{\delta+}{\underset{4}{CH_2}}$$

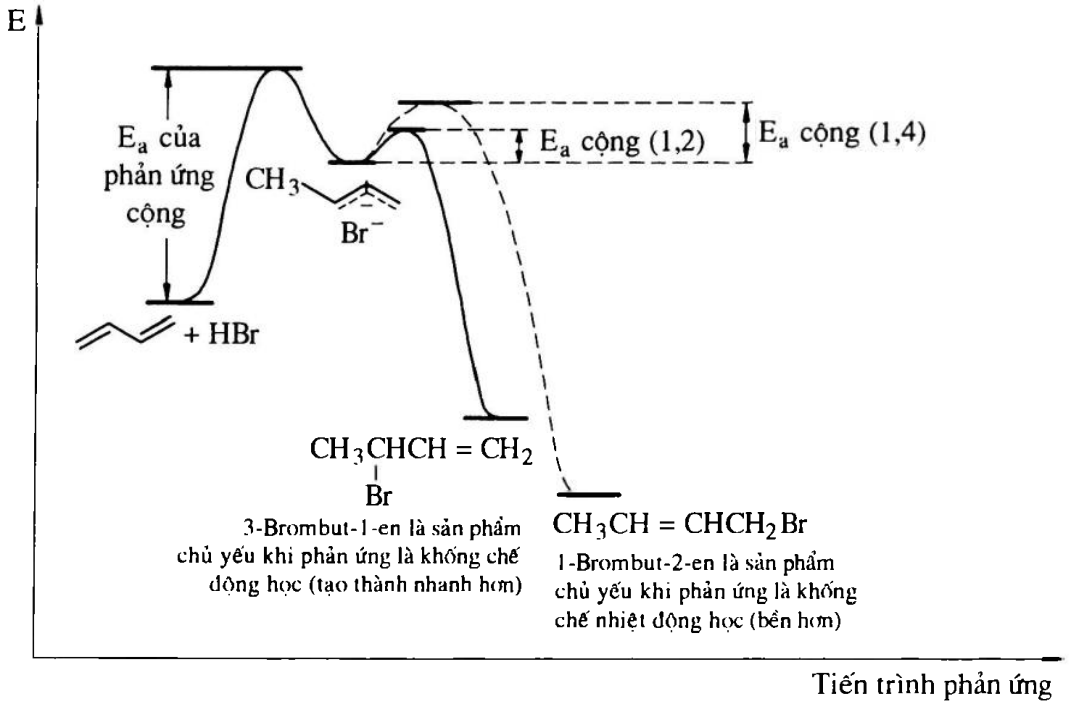
$$\left[CH_3\overset{+}{C}HCH=CH_2 \leftrightarrow CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2\right] \xrightarrow{Br^-} \begin{cases} -80^\circ C: & \begin{pmatrix} (80\%) & CH_3\underset{Br}{CH}CH=CH_2 & (sp\ 1,2) \\ (20\%) & CH_3CH=CH\underset{Br}{CH_2} & (sp\ 1,4) \end{pmatrix} \\ 40^\circ C: & \begin{pmatrix} (20\%) & CH_3\underset{Br}{CH}CH=CH_2 & (sp\ 1,2) \\ (80\%) & CH_3CH=CH\underset{Br}{CH_2} & (sp\ 1,4) \end{pmatrix} \end{cases}$$

Phản ứng cộng Br^- vào C_2 có năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn cộng vào C_4 vì cacbocatior alyl trung gian với điện tích dương ở C_2 (cacbocation bậc II) bền hơn cacbocation trung gian với điện tích dương ở C_4 (cacbocation bậc I). Vì vậy, ở nhiệt độ thấp phản ứng xảy ra nhanh theo hướng ưu tiên tạo sản phẩm cộng 1,2 (*khống chế động học*). Nhưng sản phẩm cộng 1,2 lại không bền bằng sản phẩm cộng 1,4 (liên kết đôi C = C ở đầu mạch, hợp chất kém bền). Vì vậy ở nhiệt độ cao, cân bằng chuyển dịch sang phía tạo sản phẩm cộng 1,4 bền hơn (*khống chế nhiệt động học*). Các sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4 dễ dàng *chuyển hoá lẫn nhau* do có sự chuyển vị alyl ở nhiệt độ cao với sự có mặt của hiđro bromua. Chẳng hạn như đun nóng hỗn hợp sản phẩm của phản ứng trên đến 45°C với sự có mặt của HBr sẽ dẫn đến hỗn hợp sản phẩm 3-brombut-1-en và 1-brombut-2-en theo tỷ lệ 15 : 85



3-Brombut-1-en (đồng phân kém bền) | Cacbocation + anion bromua | 1-Brombut-2-en (đồng phân bền hơn)

Phản ứng cộng HBr vào buta-1,3-đien được minh hoạ bằng giản đồ năng lượng (x. hình 3.11)



Hình 3.11 Giản đồ năng lượng của phản ứng cộng HBr vào butađien

b) Cộng hiđro vào đien liên hợp

Khi dùng dư hiđro và có mặt chất xúc tác (Ni, Pt...) phản ứng hiđro hoá xảy ra hoàn toàn và tạo thành ankan tương ứng. Thí dụ :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Nếu dùng một lượng hạn chế hiđro và ở nhiệt độ thấp thì hầu như chỉ một phân tử hiđro cộng vào phân tử đien tạo ra hỗn hợp sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4 :

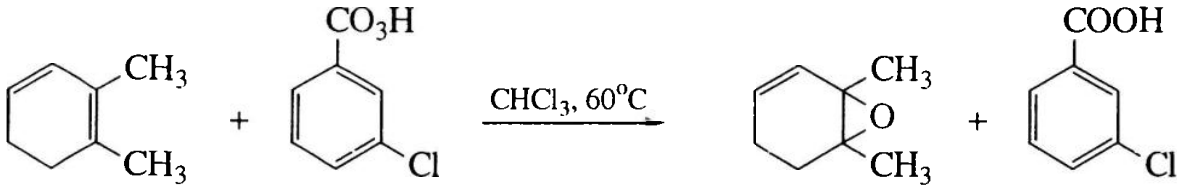
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{etanol},-12^oC]{Pd} \begin{cases} CH_3-CH_2-CH=CH_2\ (45\%) \\ CH_3-CH=CH-CH_3\ (39\%) \\ \quad trans- \\ CH_3-CH=CH-CH_3\ (10\%) \\ \quad cis- \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3\ (6\%) \end{cases}$$

Muốn cộng chọn lọc vào vị trí 1,4, ta có thể khử bằng Na/NH_3 lỏng.

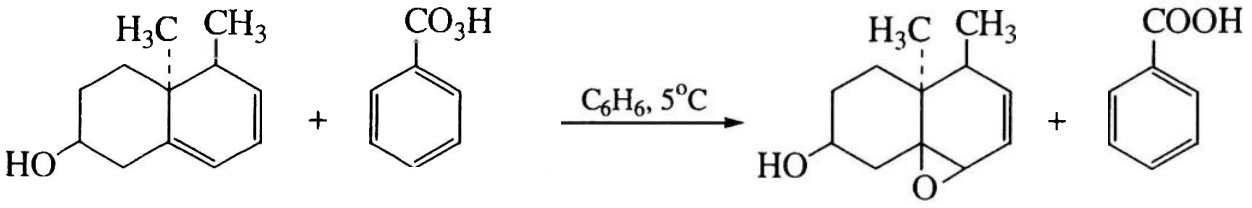
$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[-33^oC]{Na/NH_3\ lỏng} \underset{trans-But-2-en}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

c) Cộng hợp đóng vòng [2+1]

Sự epoxi hoá 1,3-đien bằng peaxit cho ta oxiran, khi đó phản ứng xảy ra ở liên kết đôi bị thế nhiều hơn.



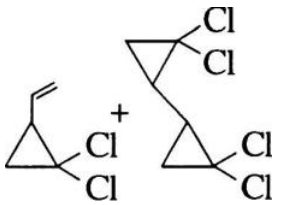
(77 - 83%)



(78%)

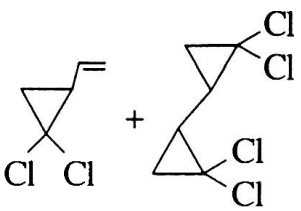
Phản ứng cộng điclocacben vào 1,2-đien chủ yếu theo kiểu cộng hợp đóng vòng [2+1]. Khi đó có thể tạo thành sản phẩm cộng ở một cũng như ở cả hai liên kết đôi. Nếu lấy dư đien, sản phẩm cộng vào một liên kết đôi là chính, còn khi muốn có sản phẩm cộng vào hai liên kết đôi thì cần có lượng dư tác nhân.

$$H_2C=CH-CH=CH_2 + CHCl_3 + NaOH \xrightarrow[H_2O]{(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5\overset{\ominus}{Cl}}$$



(42%) (6%)

$$H_2C=CH-CH=CH_2 + 2CHCl_3 \xrightarrow[H_2O-CHCl_3]{NaOH,(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5\overset{\ominus}{Cl}}$$

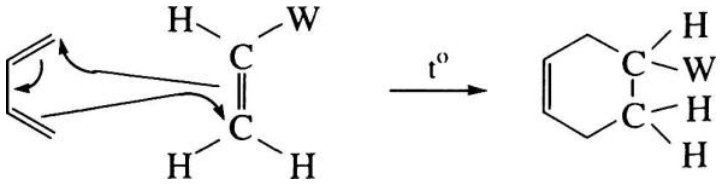


(13%) (38%)

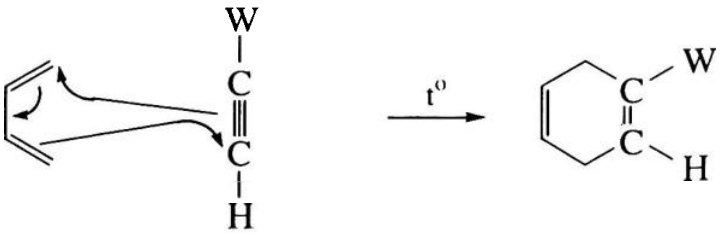
d) Cộng hợp đóng vòng [4+2] (Phản ứng Đinxơ - Anđơ*))

Năm 1928, hai nhà hóa học Đức Otto Diels và Kurt Alder phát hiện ra rằng các anken hoặc ankin có một hoặc nhiều nhóm kéo electron có thể cộng vào đien liên hợp để tạo thành hợp chất vòng sáu cạnh.

Phản ứng Đinxơ - Anđơ cũng còn được gọi là phản ứng *cộng hợp đóng vòng [4 + 2]* bởi vì vòng được tạo thành do sự tương tác của bốn electron π trong đien với hai electron π trong anken hoặc ankin. Bởi vì anken hay ankin nghèo electron, có khuynh hướng phản ứng với đien nên được gọi là đienophin ("ưa đien"). Phản ứng Đinxơ - Anđơ xảy ra đồng thời (một giai đoạn) theo cơ chế nhiều trung tâm, trong đó hai liên kết σ mới giữa đien và chất đienophin hình thành đồng thời. Một tiến trình phản ứng đồng thời như vậy có những yêu cầu rất cao về mặt lập thể ; các chất phản ứng phải được sắp xếp sao cho hai liên kết σ có thể hình thành cùng một lúc. Phù hợp với điều này, các phản ứng Đinxơ - Anđơ thường có entropi hoạt hoá âm mạnh (từ – 20 đến – 25 cal/độ mol). Người ta cũng thường mô tả phản ứng Đinxơ - Anđơ bằng cách dùng ba mũi tên để chỉ sự chuyển dịch của ba cặp electron :



Đien (giàu electron) Đienophin (nghèo electron)



Đien Đienophin

Phản ứng Đinxơ - Anđơ có thể được xem như phản ứng nucleophin-electrophin. Đien giầu electron (tương tự chất nucleophin) còn đienophin thì nghèo electron. Các đien đơn giản như buta-1,3-đien cũng có thể tham gia phản ứng Đinxơ-Anđơ, nhưng cho hiệu suất thấp. Với sự có mặt của các nhóm đẩy electron như nhóm ankyl hay ankoxi có thể làm tăng khả năng phản ứng của đien lên nhiều.

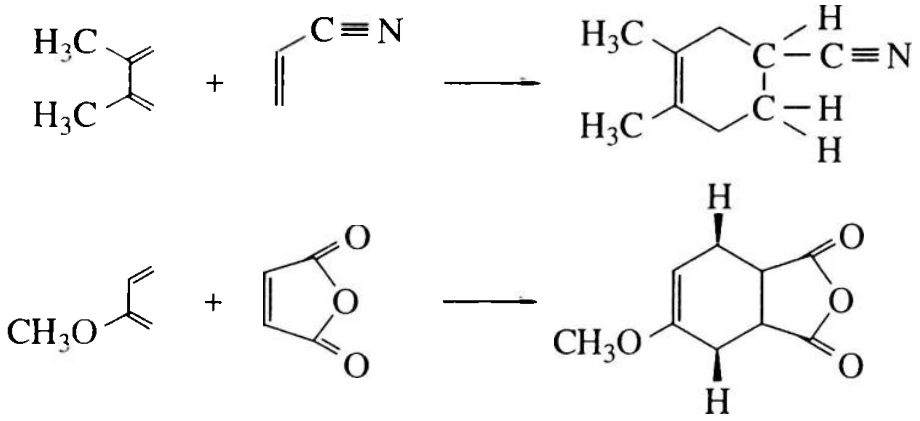
Các anken và ankin đơn giản như eten và etin không phải là những đienophin hoạt động. Một đienophin hoạt động thường có một hay nhiều nhóm kéo electron (-W, từ tiếng

---

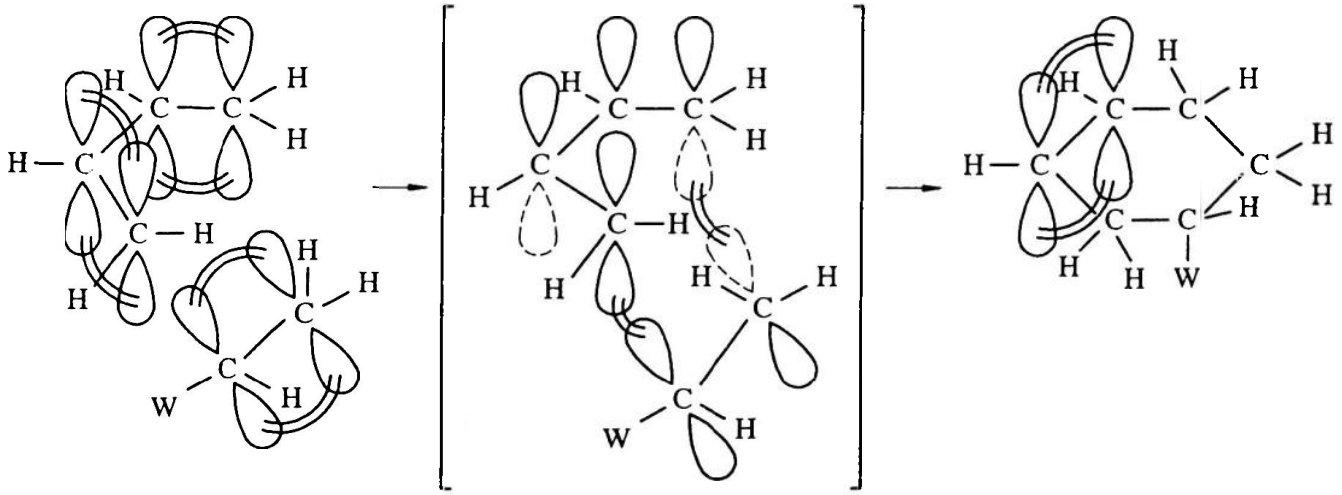
*) *Đinxơ O. (Otto Paul Hermann Diels ; 1876 – 1954) nhà hoá học Đức, giáo sư Đại học tổng hợp Beclin, rồi đại học Kiel. Giải thưởng Noben hoá học (1950, cùng với Anđơ, do phát minh ra phản ứng Đinxơ - Anđơ).*

Anđơ K. (Kurt Alder ; 1902 – 1958), nhà hoá học Đức sinh tại Ba Lan. Sau khi bảo vệ luận án Tiến sĩ (1926) dưới sự hướng dẫn của Đinxơ, ông tiếp tục làm việc với Đinxơ và năm 1928, các ông đã phát minh ra phản ứng Đinxơ - Anđơ.

Anh electron-withdrawing groups) kéo mật độ electron khỏi liên kết π. Các đienophin có chứa nhóm C = O, nhóm – C ≡ N,... làm tăng khả năng phản ứng Đinxơ - Anđơ.

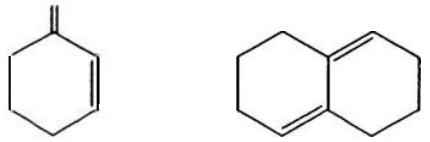


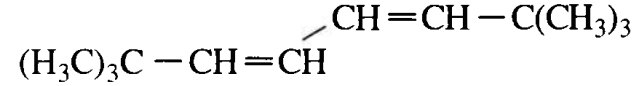
Phản ứng Đinxơ - Anđơ còn được gọi là phản ứng phối hợp, bởi vì sự hình thành và đứt các liên kết xảy ra một cách đồng thời. Để cho ba cặp electron chuyển dịch đồng thời thì trạng thái chuyển tiếp phải có dạng hình học như thế nào đó, đảm bảo có sự xen phủ của hai obitan p đầu mạch của đien với các obitan p của đienophin (x. hình 3.12)



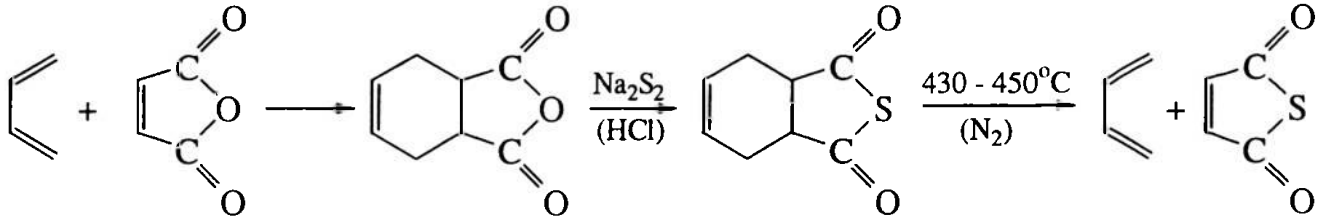
Hình 3.12 Phản ứng Đinxơ - Anđơ xảy ra theo cơ chế phối hợp, một giai đoạn ; sự hình thành và đứt các liên kết xảy ra đồng thời. Ba cặp electron chuyển dịch đồng thời để trạng thái chuyển tiếp có sự xen phủ của hai obitan p đầu mạch của đien với các obitan p của đienophin.

Phản ứng Đinxơ - Anđơ thuộc loại cộng hợp 1,4 của anken vào đien. Tuy vậy, vì nó xảy ra đồng thời nên chỉ có đien ở cấu dạng *s-cis* mới tham gia phản ứng Đinxơ - Anđơ, còn các đien không chuyển thành cấu dạng *s-cis* lúc tham gia phản ứng thì không hoạt động trong phản ứng này. Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về các đien không tham gia phản ứng Đinxơ - Anđơ





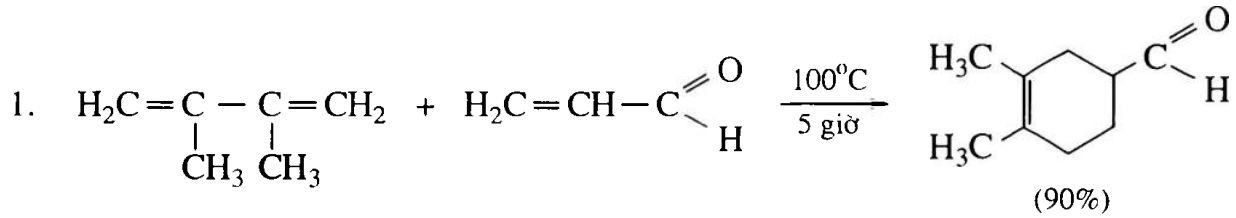
Phản ứng Đinxơ - Anđơ là thuận nghịch, ta có thể sử dụng tính chất này của phản ứng vào trong tổng hợp hữu cơ, vì sau khi thực hiện các chuyển hoá ở các sản phẩm cộng hợp Đinxơ - Anđơ ta lại có thể tách chúng ra thành các hợp phần. Thí dụ chất thioanhiđrit của axit maleic (IV) lần đầu tiên được tổng hợp năm 1967 bằng cách cho anhiđrit maleic cộng hợp với butađien, sau đó sản phẩm được chuyển thành dẫn xuất thio III rồi tách ra thành các hợp phần.



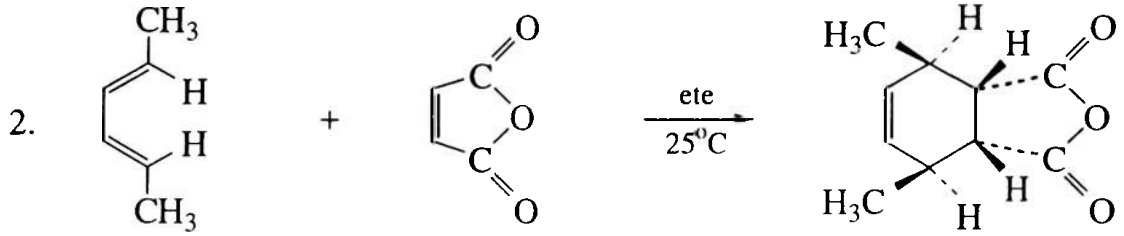
(I) (II) (III) (IV)

Phản ứng Đinxơ - Anđơ là một trong những phản ứng phổ biến và quan trọng nhất trong tổng hợp hữu cơ hiện đại. Phản ứng có phạm vi ứng dụng rất rộng rãi. Các đien và đienophin có thể ở dạng mạch hở, mạch vòng với các nhóm thế rất khác nhau. Bằng phản ứng Đinxơ - Anđơ, người ta có thể tạo ra các hợp chất monoxiclic, bixiclic, và polixiclic với những cấu trúc khác nhau. Phản ứng Đinxơ - Anđơ có tính đặc thù lập thể và chọn lọc lập thể cao, làm cho nó trở thành phương pháp không thể thay thế trong tổng hợp các hợp chất đồng vòng, dị vòng và hợp chất thiên nhiên. Bảng 3.4 dẫn ra một số thí dụ với sự tham gia của các đien và đienophin khác nhau.

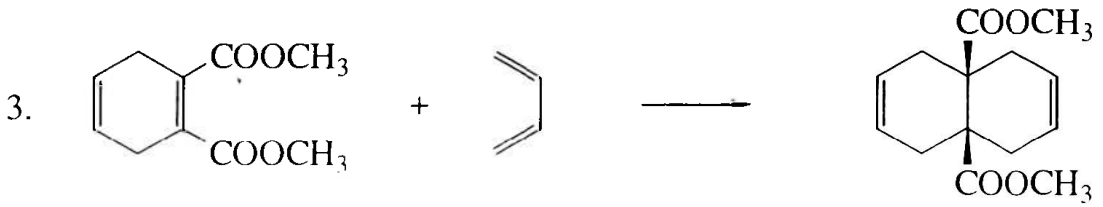
Bảng 3.4 Khả năng tổng hợp của phản ứng Đinxơ - Anđơ



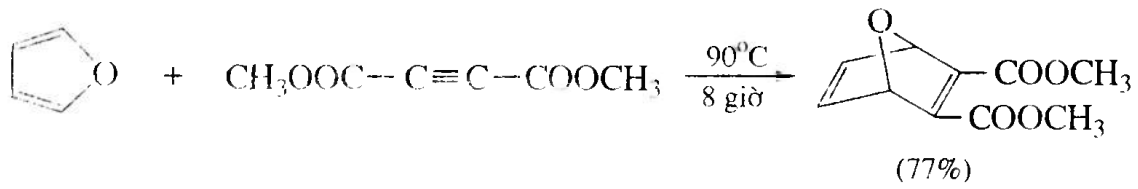
(90%)



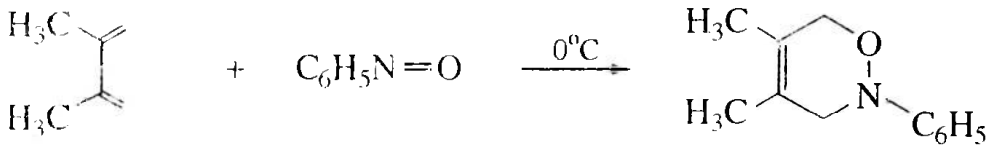
(100%)



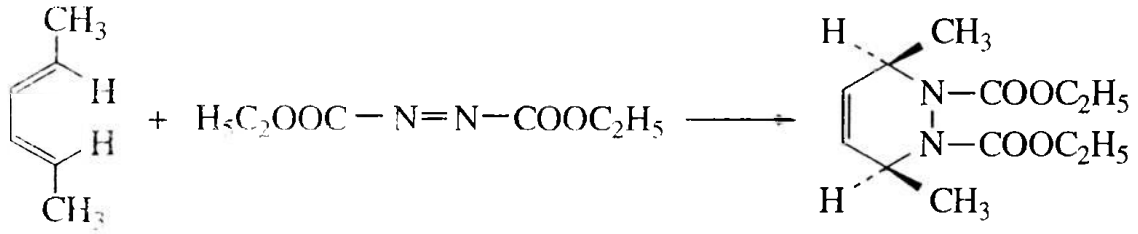
(68%)

4. 

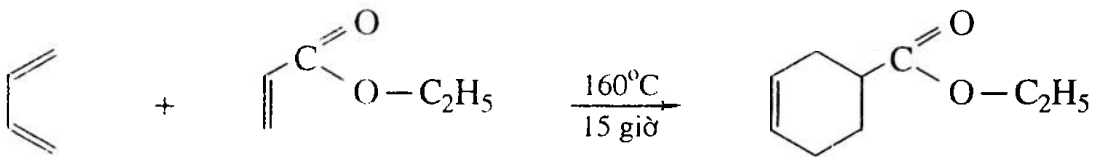
(77%)

5. 

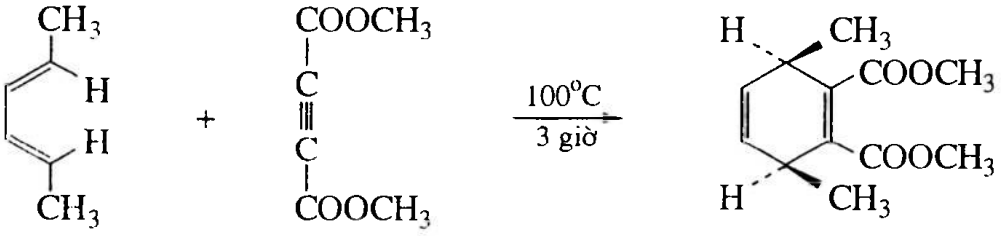
(66%)

6. 

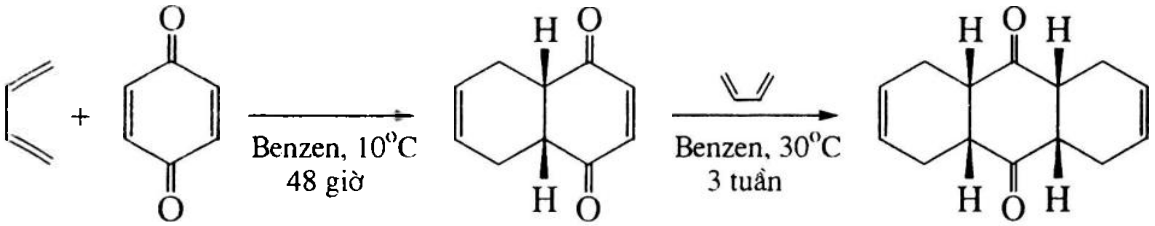
(94%)

7. 

(94%)

8. 

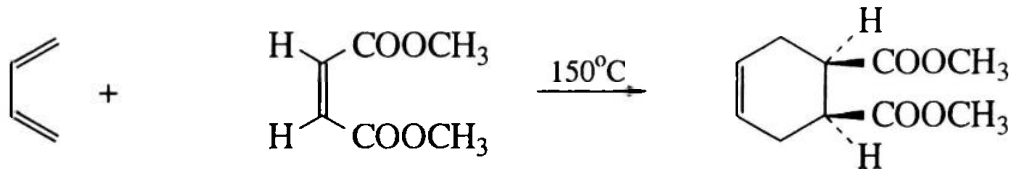
(100%)

9. 

(80 - 90%) (70%)

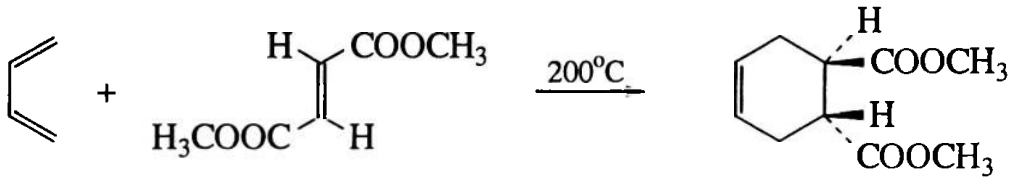
d_1) Hoá lập thể của phản ứng Đinxơ - Anđơ

Một trong những điểm nổi bật của phản ứng Đinxơ - Anđơ là nó xảy ra rất đặc thù về mặt lập thể. Vì phản ứng là cộng hợp *cis* nên cấu hình của đien và đienophin luôn được bảo toàn khi tạo thành sản phẩm. Điều này dễ dàng nhận thấy khi cho butađien phản ứng với đimetyl maleat và đimetyl fumarat.



Đimetyl maleat

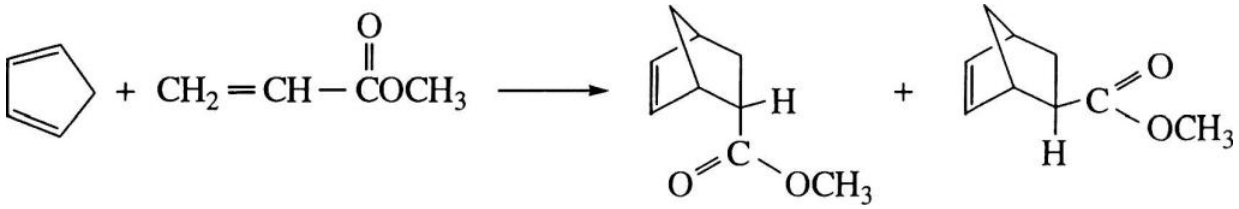
Đimetyl este của axit
cis-xiclohex-1-en-4,5-đicacboxylic (68%)



Đimetyl fumarat

Đimetyl este của axit
trans-xiclohex-1-en-4,5-đicacboxylic (95%)

Như vậy, nếu đienophin là *trans*-anken thế, cấu hình *trans* của các nhóm thế được bảo toàn ở sản phẩm cộng, và ta cũng có lập luận tương tự đối với cấu hình *cis* của các nhóm thế trong đienophin. Bên cạnh tính đặc thù lập thể, phản ứng Đinxơ - Anđơ còn có tính chọn lọc lập thể. Thí dụ trong phản ứng cộng metyl acrylat vào xiclopenta-1,3-đien, hai đồng phân được tạo thành.



Xiclopenta-1,3-đien Metyl acrylat

Đồng phân *endo* (76%) Đồng phân *exo* (24%)

(Các đồng phân lập thể của
metylbixiclo [2,2,1] hept-5-en-2-cacboxylat)

d_2) Đinxơ - Anđơ là một thí dụ về phản ứng đóng vòng peri (Pericyclic Reaction)

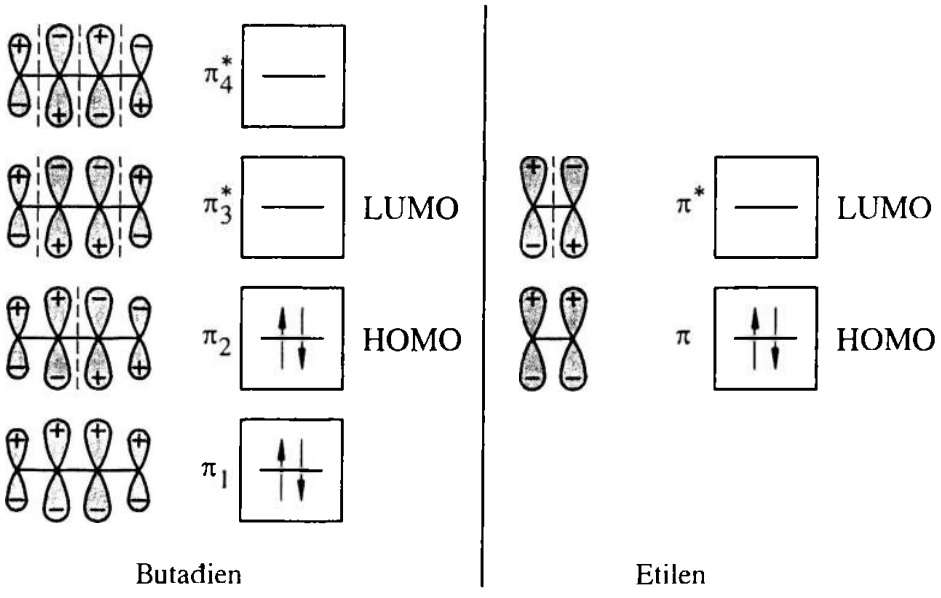
Để hiểu được vì sao phản ứng Đinxơ - Anđơ xảy ra, ta cần xem xét các obitan phân tử tham gia. Đinxơ - Anđơ là một **phản ứng cộng hợp đóng vòng**. Hai phân tử kết hợp trong một phản ứng **phối hợp** (đồng thời) một giai đoạn để tạo thành một vòng mới. Cộng hợp đóng vòng kiểu Đinxơ - Anđơ là một lớp của các **phản ứng đóng vòng peri**, trong đó sự đứt và hình thành các liên kết xảy ra đồng thời trong một vòng kín của các obitan tương tác. Hình 3.12 cho ta thấy một vòng kín của các obitan tương tác trong trạng thái chuyển tiếp Đinxơ - Anđơ. Mỗi nguyên tử cacbon của vòng mới có một obitan tham gia trong vòng kín này.

Một phản ứng đóng vòng peri phối hợp có một trạng thái chuyển tiếp mà năng lượng hoạt hoá có thể được cung cấp bằng nhiệt hoặc bằng ánh sáng tử ngoại. Một số phản ứng đóng vòng peri chỉ xảy ra khi kích thích bằng nhiệt, một số khác chỉ xảy ra khi kích thích bằng ánh sáng. Một số phản ứng đóng vòng peri xảy ra cả bằng kích thích nhiệt và quang, nhưng mỗi phương pháp kích thích cho những sản phẩm khác nhau.

Trong nhiều năm, phản ứng đóng vòng peri còn ít được hiểu biết và không dự đoán được kết quả phản ứng. Khoảng năm 1965, Utoat (R. B. Woodward), và Hopman*) (Roald Hoffmann) đã phát triển lý thuyết nhằm dự đoán kết quả của phản ứng đóng vòng peri bằng cách xem xét sự đối xứng của các obitan phân tử của chất phản ứng và sản phẩm. Lý thuyết này gọi là **sự bảo toàn đối xứng obitan**, nói rằng các MO của các chất phản ứng phải chuyển nhẹ nhàng thành các MO của các sản phẩm và không xảy ra sự biến đổi đột ngột của tính đối xứng, có nghĩa là, cần phải có các tương tác liên kết để giúp làm bền trạng thái chuyển tiếp. Nếu điều này không xảy ra thì phản ứng phối hợp đóng vòng cũng không xảy ra. Sự bảo toàn đối xứng được dùng để phát triển "quy tắc" dự đoán phản ứng đóng vòng peri nào là có khả năng và sản phẩm gì sẽ hình thành. Các quy tắc này thường được gọi là quy tắc Utoat - Hopman.

• **Sự bảo toàn đối xứng obitan trong phản ứng Đinxơ - Anđơ**

Chúng ta sẽ không phát triển tất cả các quy tắc Utoat – Hopman, mà chỉ nêu ra các obitan phân tử có thể cho thấy khả năng xảy ra phản ứng cộng hợp đóng vòng như thế nào. Phản ứng Đinxơ - Anđơ đơn giản nhất là phản ứng giữa butađien và etilen là thí dụ đầu tiên. Các obitan phân tử của butađien và etilen được trình bày trên hình 3.13. Butađien với 4 obitan nguyên tử p, có bốn obitan phân tử : hai obitan phân tử liên kết (đầy) và hai MO phản liên kết (trống). Etilen với hai obitan nguyên tử p, có hai MO : một MO liên kết (đầy) và một MO phản liên kết (trống).

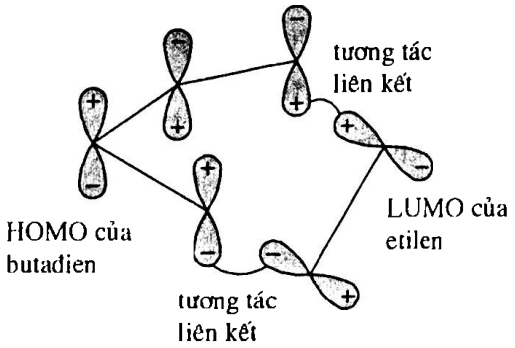


Hình 3.13 Các obitan phân tử của butađien và etilen

*) *Hopman R. (Roald Hoffmann ; sinh 1937), nhà hoá học Hoa Kỳ gốc Ba Lan. Từ 1962 - 1965, Hopman đã cộng tác với Utoat trong công trình tổng hợp vitamin B12, đưa đến lý thuyết gọi là quy tắc Utoat - Hopman. Giải thưởng Noben hoá học (1981, cùng với nhà hoá học Nhật Bản Fukui Kenichi ; 1918 - 1998).*

Trong phản ứng Đinxơ - Anđơ, đien phản ứng như một chất nucleophin giầu electron và đienophin phản ứng như một chất electrophin nghèo electron. Nếu ta hình dung đien đóng góp một cặp electron cho đienophin, các electron có năng lượng cao nhất của đien đòi hỏi năng lượng hoạt hóa ít nhất cho sự cho electron. Các electron của obitan đầy có năng lượng cao nhất gọi là **obitan bị chiếm cao nhất** (HOMO) có vai trò quan trọng. HOMO của butađien là π_2, sự đối xứng của nó quyết định tiến trình phản ứng.

Obitan của etilen nhận các obitan này là obitan trống thấp nhất (LUMO). Trong etilen, LUMO là obitan phản liên kết π^*. Nếu các electron trong HOMO của butađien có thể nhảy nhẹ nhàng vào LUMO của etilen thì phản ứng có thể xảy ra. Hình 3.14 cho thấy HOMO của butađien có đối xứng thích hợp để xen phủ với LUMO của etilen. Có đối xứng thích hợp có nghĩa là các obitan tạo liên kết mới có thể xen phủ hợp lý : cộng với cộng và trừ với trừ. Các tương tác liên kết này làm bền trạng thái chuyển tiếp và kích thích phản ứng.



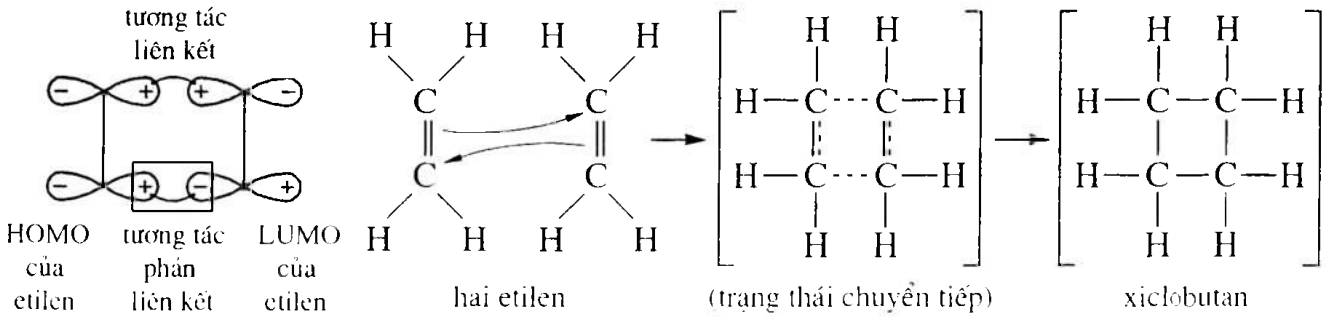
Hình 3.14 HOMO của butađien tạo xen phủ liên kết với LUMO của etilen, vì các obitan có đối xứng tương tự nhau. Vì vậy phản ứng này được gọi là được phép vì đối xứng.

Hình 3.14 cho thấy sự xen phủ hợp lý (tương tác liên kết) giữa HOMO của butađien và LUMO của etilen, ở đó liên kết σ mới sẽ hình thành trong phản ứng Đinxơ-Anđơ. Phản ứng được gọi là **cho phép về đối xứng**. Phản ứng Đinxơ-Anđơ nói chung, và thuyết này cho phép dự đoán đúng một trạng thái chuyển tiếp thuận lợi.

• **Sự "cấm kỵ" cộng hợp đóng vòng [2 + 2]**

Nếu trên hình 3.13 xảy ra sự xen phủ pha dương của obitan với pha âm (xen phủ phá huỷ) thì sẽ hình thành phản liên kết, và phản ứng được gọi là **bị cấm về đối xứng**. Sự cộng hợp đóng vòng [2 + 2] của hai etilen để cho xiclobutan là một phản ứng bị cấm về đối xứng.

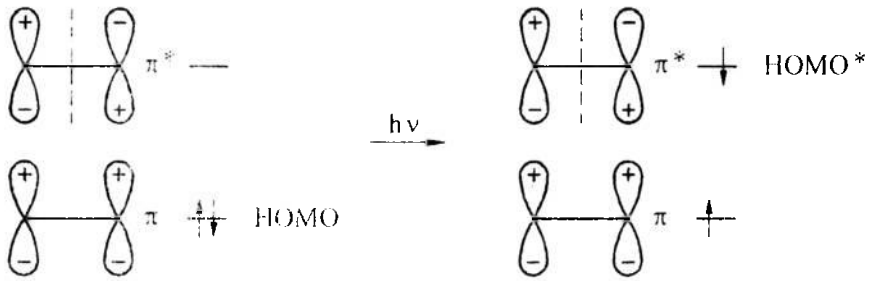
Phản ứng cộng hợp đóng vòng [2 + 2] này đòi hỏi HOMO của một etilen xen phủ với LUMO của etilen kia. Hình 3.15 cho thấy sự xen phủ như thế đưa đến tương tác phản liên kết. Để hình thành phân tử xiclobutan, một trong các MO phải thay đổi sự đối xứng. Sự đối xứng obitan không được bảo toàn và vì vậy phản ứng bị cấm về đối xứng. Phản ứng bị cấm về đối xứng đôi khi cũng có thể làm cho nó xảy ra, tuy nhiên xảy ra không theo kiểu đóng vòng peri phối hợp đã nêu trên.



Hình 3.15 HOMO và LUMO của hai phân tử etilen có đối xứng khác nhau và chúng xen phủ để tạo thành tương tác phản liên kết. Phản ứng cộng hợp đóng vòng [2 + 2] là bị cấm về đối xứng.

• **Cộng hợp đóng vòng kích thích bằng quang hoá**

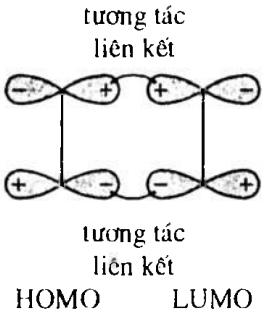
Khi sử dụng ánh sáng tử ngoại thay vì nhiệt để kích thích phản ứng đóng vòng peri, dự đoán của chúng ta thường đảo ngược. Thí dụ phản ứng cộng hợp đóng vòng [2 + 2] của hai etilen kích thích quang hoá lại "được phép". Khi một photon có năng lượng thích hợp va chạm etilen, một trong các electron π của nó bị kích thích lên obitan phân tử cao hơn tiếp theo (hình 3.16). Obitan cao hơn này, trước đó là LUMO, bây giờ lại bị chiếm. Đó là HOMO* mới, HOMO của phân tử bị kích thích.



Etilen ở trạng thái cơ bản Etilen ở trạng thái kích thích

Hình 3.16 Ánh sáng tử ngoại kích thích một trong các electron π của etilen lên obitan phản liên kết. Obitan phản liên kết bây giờ bị chiếm, vì nó là một HOMO mới.

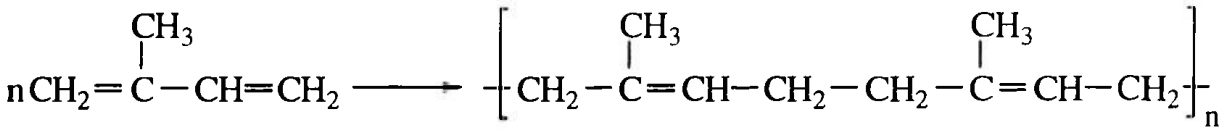
HOMO của phân tử etilen bị kích thích có cùng tính đối xứng với LUMO của phân tử ở trạng thái cơ bản. Một phân tử kích thích có thể phản ứng với một phân tử ở trạng thái cơ bản để cho xiclobutan (hình 3.17). Phản ứng cộng hợp đóng vòng [2 + 2] như vậy là được phép về mặt quang hoá nhưng lại bị cấm về mặt nhiệt. Trong đa số trường hợp, các phản ứng được phép về quang hoá thì bị cấm về nhiệt, và phản ứng được phép về nhiệt thì bị cấm về quang hoá.



Hình 3.17 Sự cộng hợp đóng vòng quang hoá [2 + 2]. HOMO* của etilen bị kích thích xen phủ thuận lợi với LUMO của phân tử không bị kích thích (ở trạng thái cơ bản).

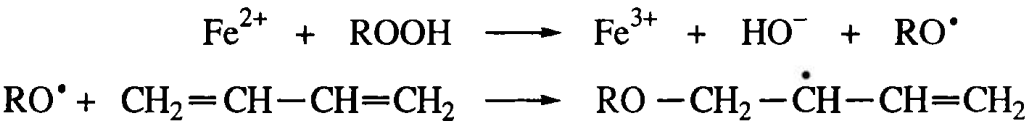
e) Phản ứng trùng hợp các đien liên hợp

Sự khác nhau cơ bản giữa trùng hợp đien liên hợp và trùng hợp anken ở chỗ là khi trùng hợp đien tạo thành polime có số lớn liên kết đôi biệt lập, còn khi trùng hợp anken ta chỉ nhận được polime là ankan. Sự trùng hợp đien liên hợp được thực hiện theo cơ chế ion cũng như cơ chế gốc tự do. Tương tự như phản ứng cộng, phản ứng trùng hợp các đien liên hợp theo cơ chế gốc tự do xảy ra ở vị trí 1,2 và vị trí 1,4. Sự trùng hợp các đien thế là sự cộng hợp theo kiểu đầu nối với đuôi.

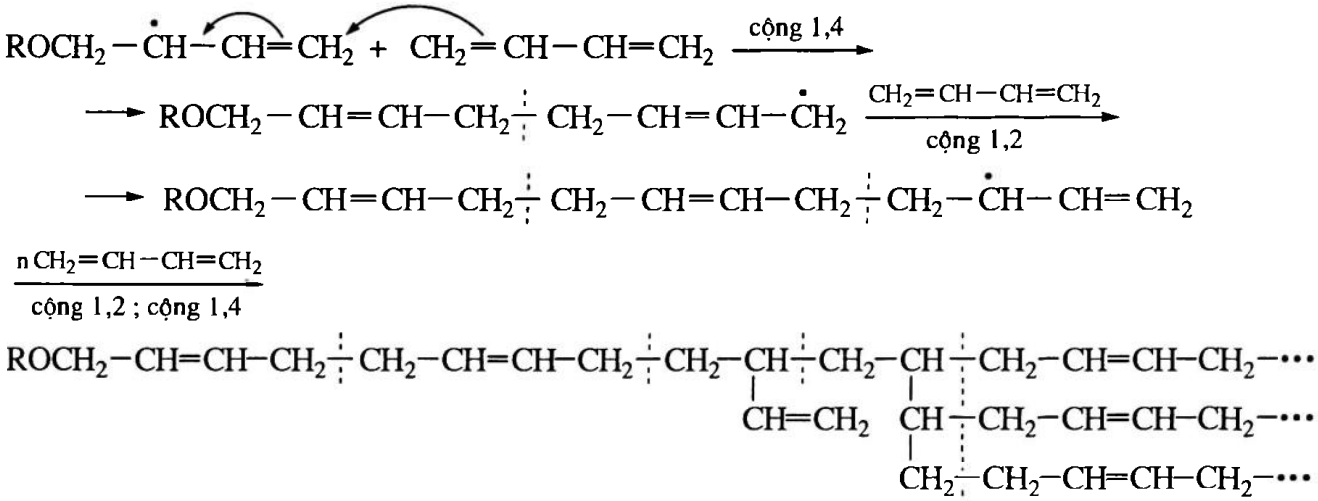


Sự trùng hợp gốc tự do được xúc tiến bởi các chất khác nhau : kali pesunfat, benzoyl peoxit, *tert*–butylhiđropeoxit, hoặc thuốc thử Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$) :

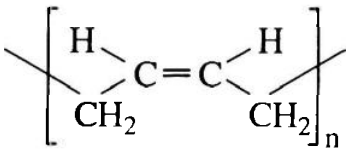
Khơi mào :



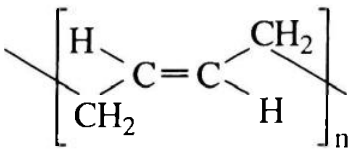
Phát triển mạch :



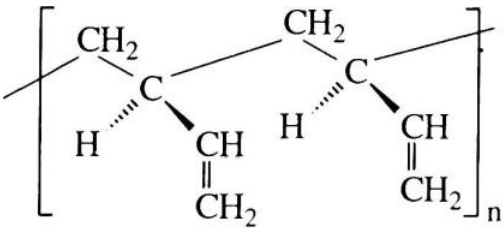
Polime nhận được từ phản ứng trùng hợp gốc butađien gồm các mắt xích liên kết theo kiểu *cis*-1,4 ; *trans*-1,4 và kiểu 1,2 phân bố một cách hỗn độn. Kết quả là polime không những có mạch dài mà còn phân nhánh nữa. Chính vì vậy, cao su tổng hợp loại này không có tính bền cơ học và đàn hồi như cao su thiên nhiên. Để tăng phẩm chất của cao su tổng hợp người ta sử dụng phản ứng trùng hợp phối trí butađien với sự có mặt của xúc tác Ziglơ - Natta. Chất xúc tác Ziglơ - Natta có khả năng làm cho phản ứng trùng hợp xảy ra một cách đặc thù về mặt lập thể và cho polime có cấu trúc đồng nhất. Với chất xúc tác này người ta có thể tổng hợp bốn dạng polibutađien.



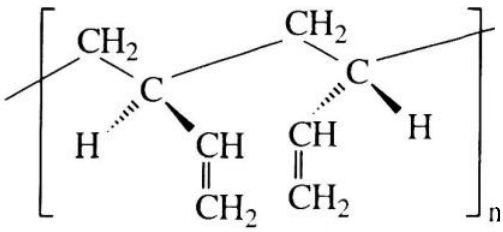
cis-Polibuta-1,4-đien



trans-Polibuta-1,4-đien



Polibuta-1,2-đien
loại có cấu hình đồng phía

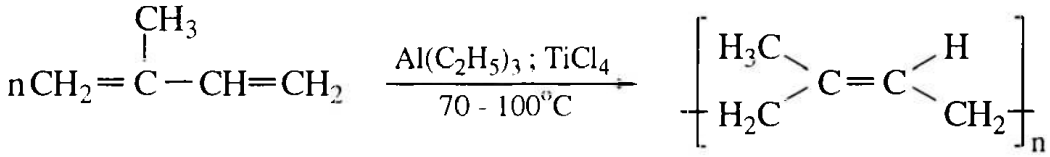


Polibuta-1,2-đien
loại có cấu hình xen kẽ

cis-Polibuta-1,4-đien có tính đàn hồi cao, còn *trans*-polibuta-1,4-đien rất bền và ít bị mòn.

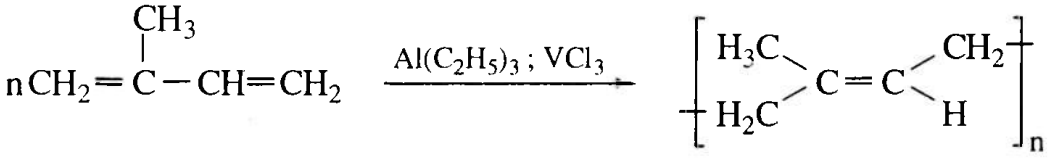
Các sản phẩm đồng trùng hợp của butađien và acrylonitrin (Buna N) hoặc của butađien và stiren (Buna S) sau khi được lưu hoá có những tính năng ngang với cao su thiên nhiên về nhiều mặt. Đặc biệt Buna N chịu được tác dụng của các loại dầu mỡ. Các phản ứng đồng trùng hợp này được tiến hành theo cơ chế gốc và trong nhũ tương.

Cao su thiên nhiên là *cis*-1,4-poliisopren :



Isopren — *cis*-1,4-Poliisopren

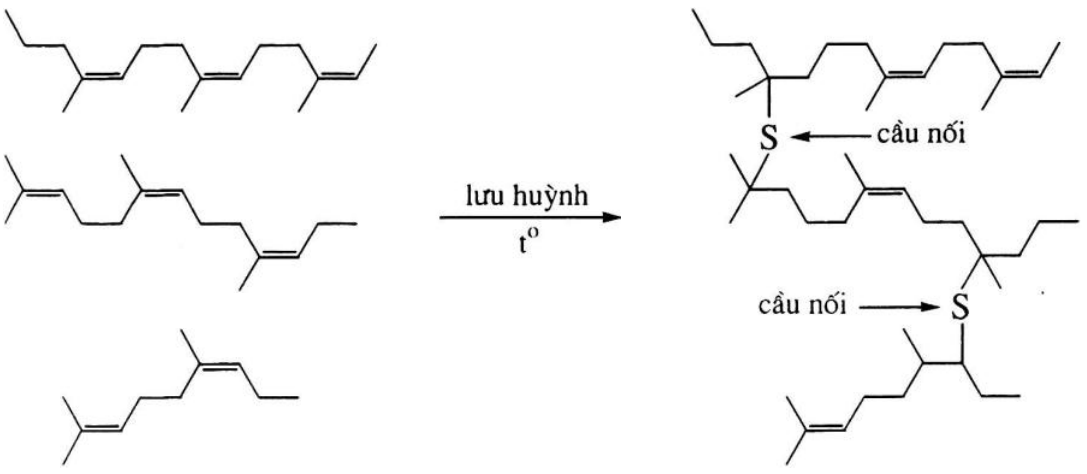
Nếu thay xúc tác $TiCl_4$ bằng VCl_3, ta sẽ nhận được *trans*-1,4-poliisopren (giống nhựa cây gutta-percha).



Isopren — *trans*-1,4-Poliisopren

Trùng hợp phối trí isopren cho phép giải quyết một trong những vấn đề quan trọng nhất của tổng hợp hữu cơ là điều chế cao su tổng hợp, về mặt cấu trúc và hoá lập thể giống hệt cao su thiên nhiên. Nhờ đó mà cao su tổng hợp đã được sản xuất với lượng lớn. Khối lượng phân tử trung bình của cao su thiên nhiên đạt tới ba triệu, tương ứng với mức độ trùng hợp trên 25.000 monome isopren. Tuy vậy, cao su tổng hợp *cis*-poliisopren cũng không thể thay thế cho việc sản xuất cao su butađien-stiren, cao su butađien-acrylonitrin và cao su cloropren trùng hợp gốc trong nhũ tương (trùng hợp gốc-nhũ tương). Mỗi loại cao su tổng hợp có ưu điểm và nhược điểm riêng.

Để tăng tính đàn hồi và độ bền của cao su tổng hợp, người ta tiến hành lưu hoá bằng cách đun nóng cao su đã trộn kỹ với lưu huỳnh. Trong cao su lưu hoá các nguyên tử lưu huỳnh cộng vào liên kết đôi đã làm thành các cầu nối các chuỗi cao su polime lại với nhau và do đó làm tăng tính đàn hồi.



Phương pháp lưu hoá được thực hiện lần đầu tiên đối với cao su thiên nhiên (Charles Goodyear, 1839) và đã biến cao su thành loại vật liệu có giá trị sử dụng cao trong thực tiễn.

Hiện nay, sản lượng cao su hàng năm của thế giới đã vượt quá bảy triệu tấn, trong đó cao su tổng hợp các loại chiếm hơn 70%.

3.12.3 Giới thiệu các chất tiêu biểu

• **Buta-1,3-đien** là chất khí không màu có mùi đặc trưng, $t_s = -4,4^oC$. Butađien có vai trò quan trọng trong công nghiệp vì nó là monome của loại cao su tổng hợp polibutađien. Có nhiều phương pháp tổng hợp butađien, nhưng chỉ có một vài phương pháp được dùng trong công nghiệp.

a) Đehiđro hoá hỗn hợp butan - buten của khí crackinh dầu mỏ.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_2=CHCH_2CH_3 + CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow[650^oC]{Cr_2O_3/Al_2O_3} 3\,CH_2=CH-CH=CH_2 + 4\,H_2$$

b) Hiđro hoá không hoàn toàn vinylaxetilen (điều chế từ axetilen, x. mục 3.27.5)

$$\underset{\text{Vinylaxetilen}}{CH_2=CH-C\equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Fe} \underset{\text{Butađien}}{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

c) Đehiđrat hoá butan-1,4-điol hoặc butan-1,3-điol trên chất xúc tác natri photphat

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{xt} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O$$

Theo phương pháp Lebeđep, sự tạo thành butan-1,3-điol và phản ứng đehiđrat hoá được viết gọn thành một giai đoạn, người ta dẫn hơi ancol etylic đi qua xúc tác nhôm oxit/ kẽm oxit ở 400 đến 500°C.

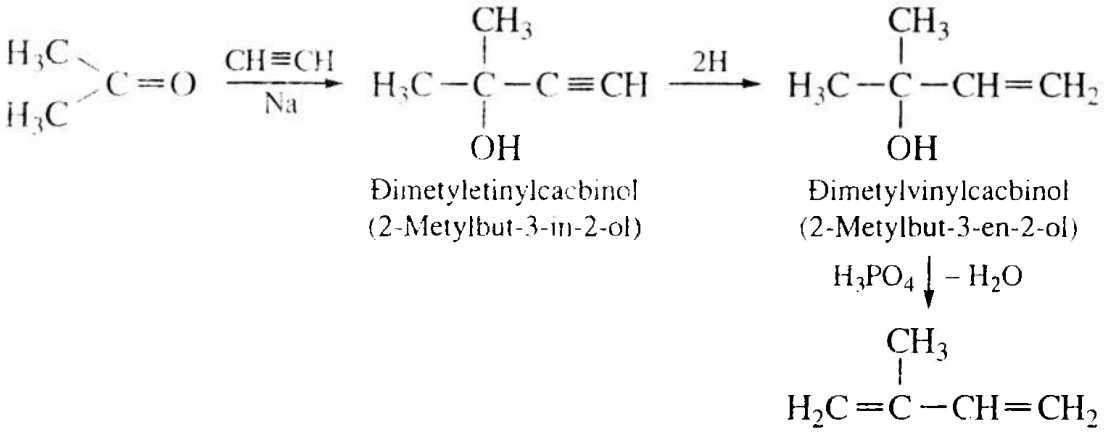
$$\underset{\text{Ancol etylic}}{2\,CH_3CH_2OH} \xrightarrow[400-500^oC]{Al_2O_3/ZnO} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

Trong thực tế, phản ứng có thể xảy ra qua bước hình thành anđehit axetic và anđol ; đehiđrat hoá butan-1,3-điol tạo thành từ anđol cho butađien.

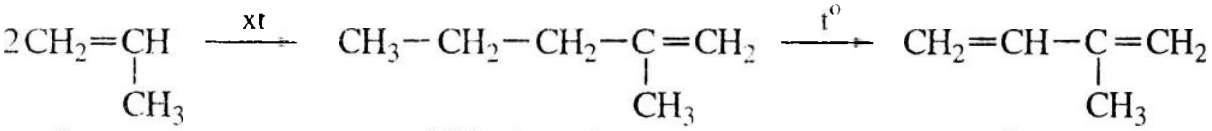
• **Isopren (2-metylbuta-1,3-đien**, $t_s = 34,1^oC$) là đơn vị cơ sở của nhiều hợp chất thiên nhiên, như tecpen, steroit và cao su thiên nhiên (*cis*-1,4-poliisopren). Isopren có thể nhận được bằng cách chưng khan cao su thiên nhiên, còn trong công nghiệp, isopren được điều chế với lượng lớn dùng để tổng hợp cao su. Dưới đây là một số phương pháp chính.

a) Đehiđro hoá phân đoạn isopentan hoặc isopenten của dầu mỏ hoặc khí crackinh, dùng xúc tác Cr_2O_3/Al_2O_3.

b) Dưới tác dụng của natri kim loại, axetilen có thể cộng hợp với axeton cho ta đimetyletinylcacbinol (2-metylbut-3-in-2-ol) và chất này bị hiđro hoá cho đimetylvinylcacbinol. Tách nước ra khỏi đimetylvinylcacbinol ta nhận được isopren.

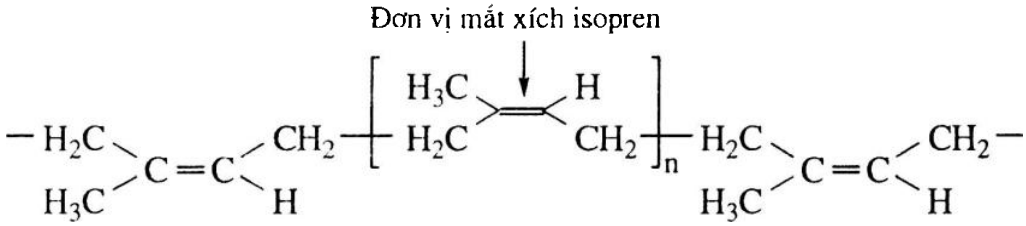


c) Với các chất xúc tác Ziglơ, propen có thể đime hoá thành 2- metylpent-1-en và dưới ảnh hưởng của nhiệt, chất này bị phân cắt cho isopren và metan

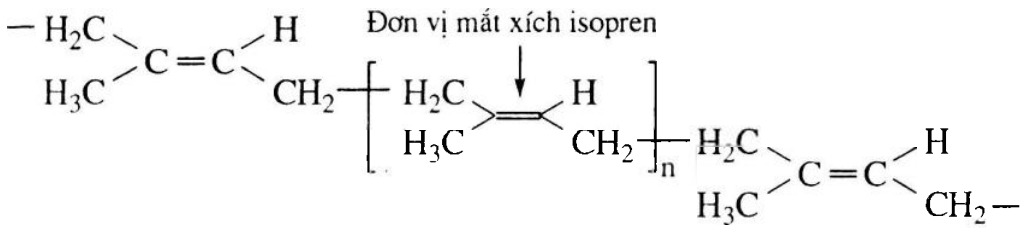


Cao su có trong mủ nhiều cây nhiệt đới, nhất là trong mủ cây cao su *Hevea brasiliensis*. Hàm lượng cao su trong mủ dao động trong khoảng 30 – 50%. Mủ cao su chứa các hạt nhựa cao su tồn tại dưới dạng nhũ tương trong một tương dịch có chứa protein, dưới tác dụng của các axit, như axit axetic, nhũ tương bị phá, và các hạt cao su kết tụ lại với nhau. Cao su thiên nhiên ở dạng thô chưa có công dụng gì đặc biệt. Nó trở thành mềm và dính trong mùa hè nóng nực và dòn cứng trong mùa đông lạnh giá. Nó cũng dễ chịu tác dụng của ánh sáng, của oxi và ozon, bị phồng lên và hoà tan trong dung môi hiđrocacbon như xăng, dầu. Để có được những tính năng cần thiết cho việc sử dụng như tính đàn hồi và bền vững đối với tác động của khí quyển, của các hoá chất cũng như tác động cơ học, cao su cần được lưu hoá.

Các kết quả khảo sát cấu trúc cho thấy cao su thiên nhiên có cấu trúc hầu như đồng nhất và là *cis*-1,4-poliisopren.

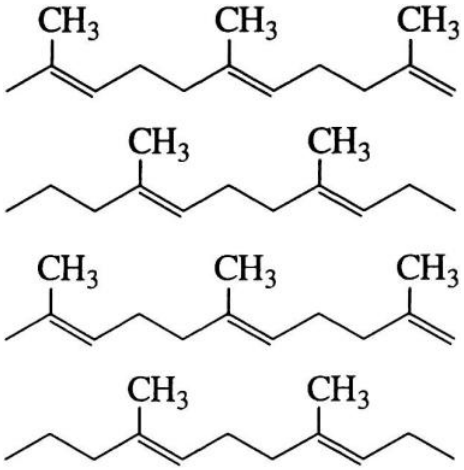


Cao su thiên nhiên (*cis*-1,4-poliisopren), n ~ 1500 - 15.000
Khối lượng phân tử ~ 100.000 - 1.000.000



Gutta percha (*trans*-1,4-poliisopren), n ~ 100
Khối lượng phân tử ~ 700

Đáng chú ý là trong khi cao su thiên nhiên có tính đàn hồi cao, thì đồng phân *trans*-1,4 của nó có tên gọi là gutta-percha lại rắn và dòn ở nhiệt độ phòng. Khảo sát bằng mô hình phân tử có thể giúp ta giải thích được sự khác biệt về tính chất giữa các đồng phân *cis* và *trans* này. Các chuỗi có các nối đôi *trans* có thể dễ dàng nằm song song bên nhau, xếp thành một kiểu trật tự bán tinh thể, như thể hiện trong sơ đồ đơn giản sau :



Trái lại, nếu các nối đôi là *cis* thì do cản trở không gian mà các chuỗi không thể sắp xếp một cách có trật tự như ở đồng phân *trans*, và polime là vô định hình với các chuỗi sắp xếp một cách bất kỳ. Nếu ta kéo căng dạng polime *cis* này thì các chuỗi duỗi thẳng và bắt đầu sắp xếp có trật tự. Tuy nhiên, vì trạng thái này không bền, nên nếu ngừng kéo thì chất lại trở về trạng thái vô định hình như cũ.

Gutta-percha có trong mủ của các cây *Palaquium gutte* mọc ở vùng nhiệt đới. Nó được dùng trong công nghiệp làm chất cách điện.

Isopren là một đien liên hợp tồn tại phổ biến trong thế giới sinh vật. Hiện tượng cây cối phát tán isopren vào khí quyển đã được biết đến từ những năm 1950. Ở những vùng rừng rậm, vào mùa hè thường có màn sương mỏng màu xanh nước biển bao phủ trên rừng cây. Màn sương này giầu isopren (~ 60%) ở dạng son khí được tạo ra do quang oxi hoá isopren và các hiđrocacbon khác. Theo tính toán, khối lượng isopren phát tán trên toàn cầu bởi cây cối là $3,3 \times 10^8$ tấn/năm, khoảng 2% tất cả lượng cacbon được cố định bởi quang tổng hợp. Vì sao thực vật lại phát tán isopren vào khí quyển nhiều hơn là sử dụng nó để tổng hợp tecpen và các hợp chất thiên nhiên khác. Nguyên nhân là ở nhiệt độ. Người ta thấy rằng sự phát tán isopren rất nhạy cảm với nhiệt độ. Thực vật phát triển ở 20°C không có phát tán isopren nhưng sự phát tán nó bắt đầu khi nhiệt độ của lá tăng lên đến 30°C[*)]. Isopren sinh ra hoà tan trong màng lá. Nó được duy trì và chuyển hoá ở trong một khoảng dao động nhiệt độ cho phép nào đó. Vì isopren tạo ra nhanh và mất đi cũng nhanh, nồng độ của nó có sự tương quan với nhiệt độ biến đổi trong ngày.

3.12.4 Các hiđrocacbon mạch không vòng có nhiều hơn hai nối đôi liên hợp

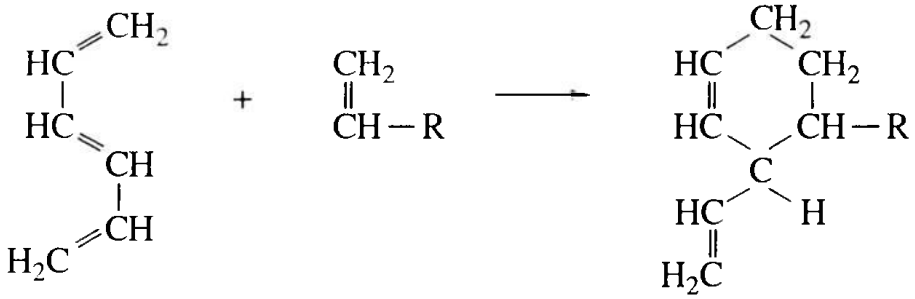
• **Hexa-1,3,5-trien**, $H_2C = CH - CH = CH - CH = CH_2$

Các phản ứng cộng vào hexa-1,3,5-trien có thể xảy ra ở vị trí 1,4 cũng như 1,6.

---

*) *Ở một số loài thực vật, khi nhiệt độ của lá tăng 10°C thì sự phát tán tăng lên 10 lần.*

Thí dụ trong phản ứng tổng hợp Đinxơ - Anđơ xảy ra cộng hợp 1,4 :



Hexa-1,3,5-trien Olefin Sản phẩm cộng

Brom cộng hợp vào vị trí 1,6 :

$$H_2C = CH - CH = CH - CH = CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2} - CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

Hexa-1,3,5-trien 1,6-Đibromhexa-2,4-đien

• **Octa-1,3,5,7- tetraen**, $H_2C = CH - CH = CH - CH = CH - CH = CH_2$

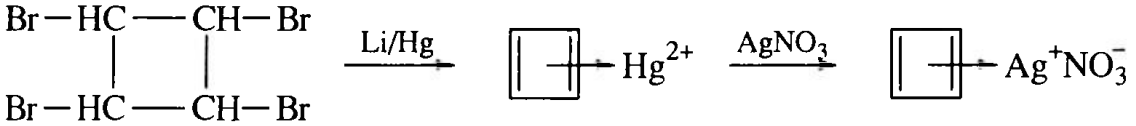
Ở hợp chất này cũng xảy ra các phản ứng cộng hợp như ta đã gặp ở hexa-1,3,5-trien. Mạch liên hợp càng dài thì dải hấp thụ càng chuyển về vùng có bước sóng dài hơn, đồng thời cường độ hấp thụ cũng tăng lên, như có thể thấy rõ ở các số liệu so sánh sau :

		λ_{max}	logε
Butađien	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	220	4,32
Hexa-1,3,5-trien	$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$	257	4,54
Octa-1,3,5,7-tetraen	$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH - CH = CH_2$	287	4,72

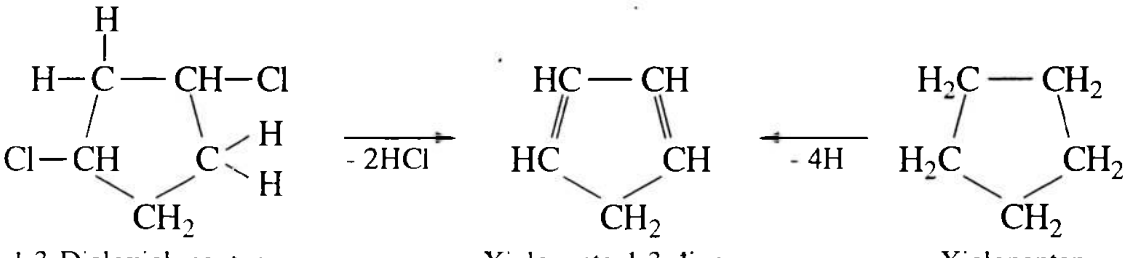
3.12.5 Các hợp chất vòng có nhiều nối đôi

• **Xiclobutađien**

Cho tới nay người ta chưa điều chế được xiclobutađien, vì chất này hết sức kém bền. Người ta mới chỉ điều chế được phức π của xiclobutađien với bạc nitrat, bằng cách cho dung dịch của 1,2,3,4-tetrabromxiclobutan trong ete tác dụng với hỗn hống liti và sau đó phản ứng với bạc nitrat.

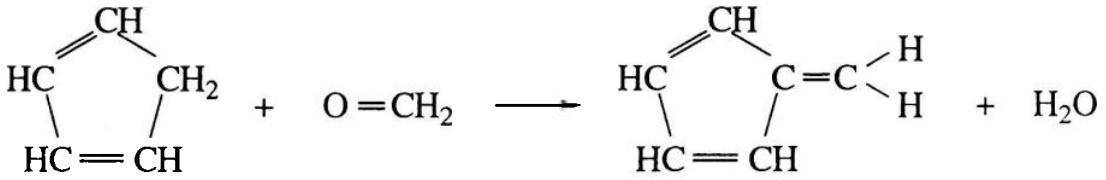


Ta có thể điều chế xiclopentađien bằng cách nhiệt phân xiclopentan hoặc bằng cách tách hai phân tử HCl ra khỏi đicloxiclopentan



1,3-Đicloxiclopentan Xiclopenta-1,3-đien Xiclopentan

Xiclopentađien cũng cho các phản ứng cộng hợp, phản ứng Đinxơ - Anđơ và trùng hợp như butađien. Tuy nhiên, do cấu trúc vòng nên nó có thể tham gia một số phản ứng đặc trưng khác. Điểm đặc biệt ở cấu trúc vòng xiclopentađien là hệ liên hợp bị ngăn cách bởi một nhóm CH_2. Nhóm metylen nằm giữa hai hệ thống electron π này là một *nhóm metylen hoạt động*, nghĩa là các liên kết C – H của nó dễ tách theo cách dị li. Vì vậy xiclopentađien dễ phản ứng với một hợp chất cacbonyl, thí dụ với anđehit fomic. Phản ứng xảy ra theo cách cộng hợp anđol (xem tập 2 chương 11), rồi tách nước để cho một hợp chất có cấu trúc khá đặc biệt gọi là funven. Đặc điểm của các funven là có hệ thống các nối đôi liên hợp giao nhau. Chính vì có hệ thống electron π dễ bị kích thích này mà các funven đều có màu từ vàng đến đỏ.



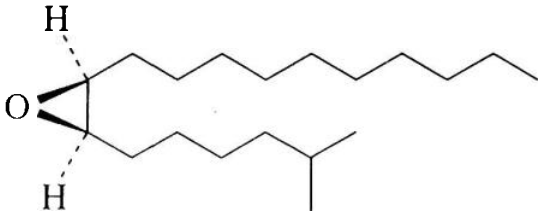
Funven

3.12.6 Hoạt tính sinh học của một số anken và polien

Côn trùng giao tiếp và thông tin với nhau bằng cách tiết vào môi trường một lượng nhỏ chất hữu cơ. Những hợp chất hữu cơ này có cấu trúc và nhóm chức khác nhau và được gọi bằng thuật ngữ riêng **pheromon**. Pheromon do côn trùng phóng thả vào môi trường để kích động sự đáp ứng tín hiệu ở những cá thể cùng loài, thông qua vị giác hoặc khứu giác của chúng. Các pheromon rất đặc trưng, một cá thể phát ra một phần triệu gam (ppm) là đủ để nhận được sự đáp ứng cần thiết, chúng có tính đặc hiệu rất cao. Một loài chỉ đáp ứng với pheromon cùng loài.

Để biết được bản chất của pheromon, người ta phải nghiên cứu cấu trúc hoá học của nó. Muốn làm được việc này, nhà hóa học phải kết hợp tách chiết và phân lập với xác định cấu trúc pheromon với lượng mẫu chất cực nhỏ. Dĩ nhiên do lượng mẫu cực nhỏ thì phương pháp nghiên cứu cũng phải đặc biệt tinh vi. Thí dụ chiết ở vùng bụng 500.000 bướm cái chỉ nhận được 75 mg pheromon dẫn dụ bướm đực. Quá trình tách chiết và tinh chế này thường được ví với việc tìm kim trong đống cỏ khô.

Pheromon giới tính của bướm cái là một oxiran quang hoạt. Hợp chất (+)-đispalua [(+)-disparlure] là chất dẫn dụ bướm đực, nhưng (–)-đispalua lại không có hoạt tính ấy.



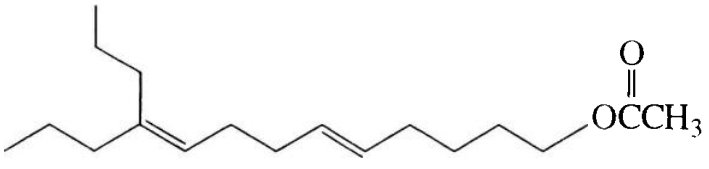
(+)-Đispalua

(Pheromon giới tính của bướm cái)

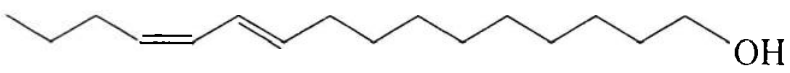
Pheromon giới tính thường đặc thù cho một loài côn trùng. Hiện nay pheromon giới tính được dùng làm mồi nhử dẫn dụ côn trùng vào bẫy để diệt. Cụ thể là trộn pheromon với

thuốc trừ sâu. Bắt được tín hiệu, côn trùng, do không phân biệt được thật hay giả, sẽ tự lao vào bẫy. Với biện pháp này, lượng thuốc trừ sâu sẽ giảm nhiều, vừa giảm chi phí, vừa đỡ ô nhiễm môi trường.

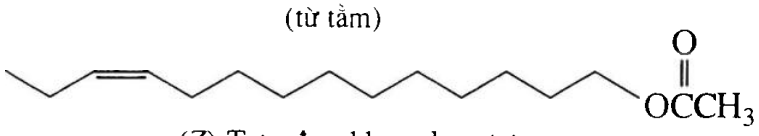
Các pheromon giới tính của nhiều côn trùng là những ancol hoặc este mạch dài, với một hoặc nhiều liên kết đôi trong phân tử. Trong một số trường hợp, các liên kết đôi là liên hợp hoặc biệt lập, có cấu hình *cis* hoặc *trans*. Các pheromon giới tính của sâu xanh, của tằm, của sâu cuốn lá và của sâu đo bắp cải đã được phân lập và xác định cấu trúc.



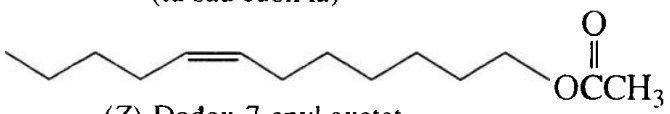
(*E*)-10-Propyltrideca-5,9-đienyl axetat
(từ sâu xanh)



(*10E,12Z*)-Hexađeca-10,12-đien-1-ol
(từ tằm)



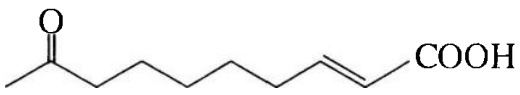
(*Z*)-Tetrađex-11-enyl axetat
(từ sâu cuốn lá)



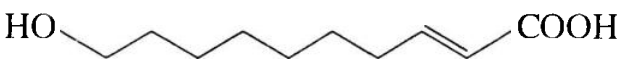
(*Z*)-Đođex-7-enyl axetat
(từ sâu đo bắp cải)

Nhân đây ta cũng cần có vài nét về các pheromon của loài ong : một đàn ong gồm có hàng trăm ong thợ và chỉ có một ong chúa. Mặc dầu ong thợ và ong chúa đều là ong cái, nhưng vai trò của mỗi loại được xác định rõ ràng : chỉ ong chúa có khả năng sinh đẻ, ong thợ tìm kiếm thức ăn và xây dựng tổ. Sự khác nhau giữa ong chúa và ong thợ được thể hiện ở các tín hiệu của pheromon. Hợp chất chính ở tuyến hàm của ong chúa là axit (*E*)-9-oxođex-2-enoic. Hợp chất này dẫn dụ đàn ong thợ vây quanh ong chúa, ngăn cản sự phát triển của ong chúa khác. Nếu pheromon này bị giảm về số lượng, hoặc biến mất, đàn ong sẽ nuôi dưỡng một ong chúa mới.

Hợp chất chính ở tuyến hàm của ong thợ là axit (*E*)-10-hiđroxiđex-2-enoic. Pheromon này trộn lẫn với phấn hoa, ngăn cản phấn hoa nảy mầm để có thể bảo quản ở kho. Phấn hoa là nguồn protein chính của tổ ong.



Axit (*E*)-9-oxođex-2-enoic
(Pheromon ong chúa)

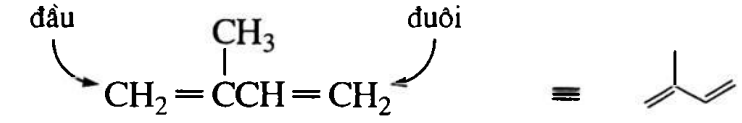


Axit (*E*)-10-hiđroxiđex-2-enoic
(Pheromon ong thợ)

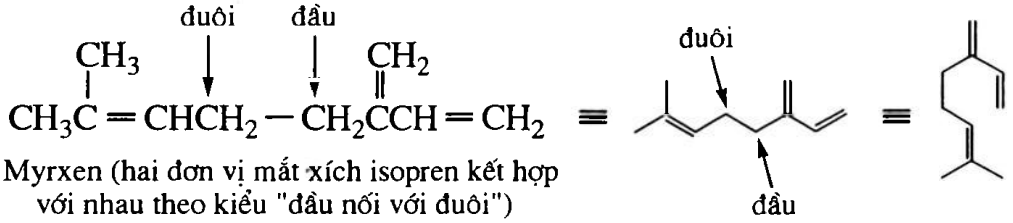
C. TECPEN

Từ xa xưa, loài người đã biết phân lập các hợp chất hữu cơ từ nguyên liệu thực vật (thân cây, nhựa cây, hoa, lá...). Bằng cách đun nóng nhẹ, hoặc chưng cất bằng hơi nước, người ta nhận được hỗn hợp các chất thơm với tên gọi tinh dầu. Những tinh dầu này, đặc biệt là tinh dầu thông đã thu hút sự chú ý của các nhà hoá học. Nhưng cũng phải tới đầu thế kỷ 19 người ta mới xác định được tỷ lệ nguyên tử C : H ở tinh dầu là 5 : 8. Chúng bao gồm hiđrocacbon không no, không vòng hoặc có vòng, có công thức chung $(C_5H_8)_n$ với $n \geq 2$ và được gọi là **tecpen**. Người ta cũng nhận thấy đặc điểm chung trong cấu trúc của tecpen là được tạo thành từ các đơn vị mắt xích isopren (Otto Wallach, 1887)*). Nhờ những nghiên cứu tiếp theo về tecpen, L. Ruzicka**) (1921) đã đề ra **quy tắc isopren** với nội dung : tecpen dường như đã tạo thành do isopren kết hợp với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi".

Isopren : đầu, đuôi



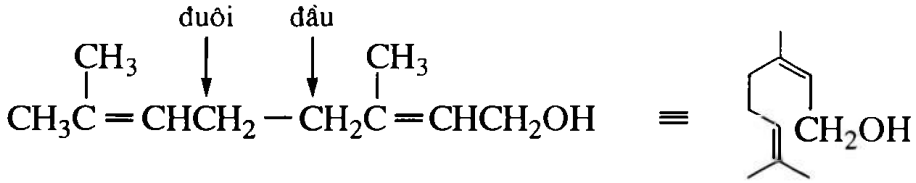
Tecpen : đuôi, đầu



Myrxen (hai đơn vị mắt xích isopren kết hợp với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi")

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen như ancol, anđehit, xeton, v.v... được gọi là **tecpenoit**. Tecpenoit cũng rất phổ biến trong các loại tinh dầu và thường có mùi thơm dễ chịu. Chúng có bộ khung cacbon tương tự tecpen và cũng tuân theo "quy tắc isopren". Thí dụ :

Tecpenoit : đuôi, đầu



Geraniol

Mới đầu tecpen chỉ là tên gọi một nhóm hiđrocacbon, sau đó được mở rộng, bao gồm cả tecpenoit (tecpen ancol, tecpen anđehit và tecpen xeton...). Để nhấn mạnh rằng tecpen gồm từ các đơn vị mắt xích isopren, người ta cũng thường gọi tecpen là những hợp chất **isoprenoit**.

Chúng được phân loại theo số lượng mắt xích isopren trong phân tử.

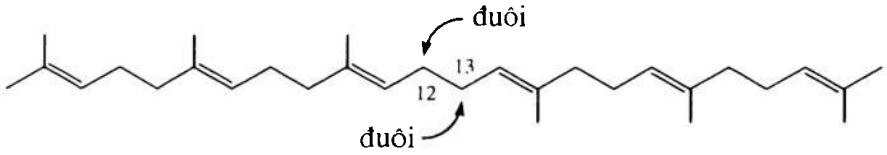
---

*) *Valac O. (Otto Wallach ; 1847-1931), nhà hóa học Đức, nghiên cứu trong lĩnh vực các tecpen. Giải thưởng Noben về hoá học (1910).*

**) *Ruzicka L. (Leopold Ruzicka 1887-1976), nhà hoá học hữu cơ Thuỵ Sĩ, nghiên cứu trong lĩnh vực di- và politecpen, các hocmon steroit, các chất thơm. Giải thưởng Noben về hoá học (1939), cùng với nhà hóa học Đức Butenan (A. F.J. Butenandt).*

Loại tecpen	Số đơn vị mắt xích isopren	Số lượng nguyên tử cacbon
Monotecpen	2	C_{10}
Sesquitecpen	3	C_{15}
Đitecpen	4	C_{20}
Tritecpen	6	C_{30}
Tetratecpen	8	C_{40}

Đôi khi người ta cũng gặp liên kết kiểu "đuôi nối với đuôi" của các đơn vị mắt xích isopren, đặc biệt là trong các tecpen cao. Thí dụ squalen.



Các đơn vị mắt xích isopren trong squalen

Cao su thiên nhiên, poliisopren $\left(CH_2C=CHCH_2\right)_n$ (CH_3) được xem là politecpen cao phân tử.

3.13 Monotecpen

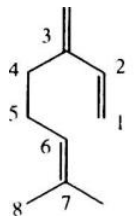
Các monotecpen với khung cacbon chỉ chứa hai đơn vị mắt xích isopren thuộc loại tecpen đơn giản nhất. Mặc dù vậy chúng cũng khác nhau rõ rệt về mặt cấu trúc. Các monotecpen có thể có cấu trúc mạch hở hoặc mạch vòng (đơn vòng và đa vòng), là những chất lỏng hoặc rắn, nhẹ hơn nước và thường không tan trong nước. Do đặc tính dễ bay hơi và có mùi thơm dễ chịu, các monotecpen thường được dùng nhiều trong công nghiệp pha chế chất thơm. Tên gọi thông thường của tecpen thường xuất phát từ nguồn gốc tìm ra của những hợp chất này.

Dưới đây dẫn ra những thí dụ về monotecpen.

3.13.1 Các monotecpen không vòng

a) Các monotecpen hiđrocacbon

Trong thiên nhiên người ta gặp hai hiđrocacbon loại monotecpen axiclic là myrxen và ocimen, công thức phân tử là $C_{10}H_{16}$ và đều có ba liên kết đôi ; chúng khác nhau ở vị trí của những liên kết đôi.

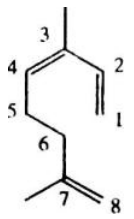


Myrxen

$\equiv$

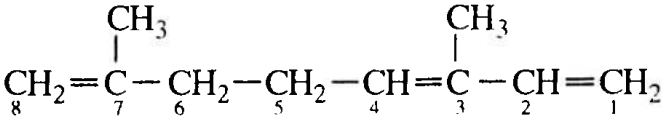
$$\overset{8}{CH_3}-\overset{7}{\underset{CH_3}{C}}=\overset{6}{CH}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{\underset{CH_2}{C}}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$$

7-Metyl-3-metylenocta-1,6-đien



α-Ocimen

≡



3,7-Đimetylocta-1,3,7-trien

Myrxen có trong tinh dầu cây *Myrcia acris* (nguyệt quế) và các tinh dầu khác còn ocimen có trong lá cây *Ocimum basilicum* (húng quế) và một số cây khác nữa.

Tương ứng với khung cacbon của myrxen và ocimen có những ancol và anđehit chứa một hoặc hai liên kết đôi cacbon - cacbon và đều là những chất có mùi thơm dễ chịu và có trong thành phần của nhiều loại tinh dầu.

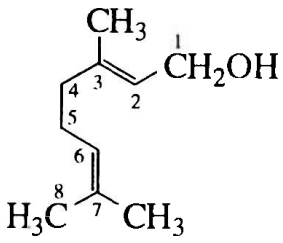
b) Các monotecpen ancol

Các ancol có trong thiên nhiên như geraniol, linalool và xitronelol có tầm quan trọng đặc biệt.

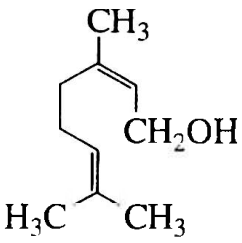
Geraniol, $C_{10}H_8O$, là thành phần chính của tinh dầu sả và tinh dầu hoa hồng. Nhóm hiđroximetyl ở nguyên tử cacbon số 1 ở vị trí *trans* [đồng phân (*E*)] đối với metylen số 4 ở mạch chính.

Khi đun nóng geraniol với một ankoxit, nó chuyển thành đồng phân (*Z*), *nerol* ; chất này thường gặp trong một số tinh dầu như tinh dầu hoa cam và cam lê (cây *Cotrus bergamia*). Cả hai đồng phân (*Z*) và (*E*) đều có mùi thơm hoa hồng.

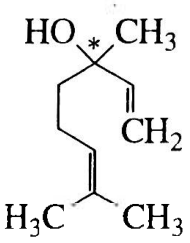
Linalool là một ancol bậc ba quang hoạt, nó là đồng phân của geraniol và nerol. (*R*)-(–)-linalool có trong tinh dầu hoa hồng, còn (*S*)-(+)-linalool, có trong tinh dầu cam. Nó có mùi thơm của hoa cây *Convallaria majalis* (linh lan).



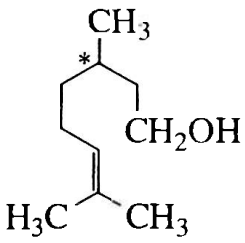
Geraniol
đồng phân (*E*)



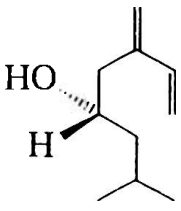
Nerol
đồng phân (*Z*)



Linalool



Xitronelol



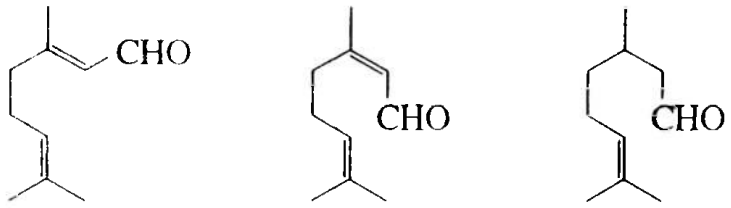
(*S*)-(–)-Ipsenol

Xitronelol có trong tinh dầu hoa hồng ở dạng *L*-(–), trong tinh dầu vỏ chanh ở dạng *D*-(+), còn dạng raxemic có trong tinh dầu cây *Geranium* (phong lữ thảo).

(*S*)-(–)-Ipsenol là pheromon của bọ cánh cứng giống *Ips*, ở đó nó được tạo thành từ *myrxen*.

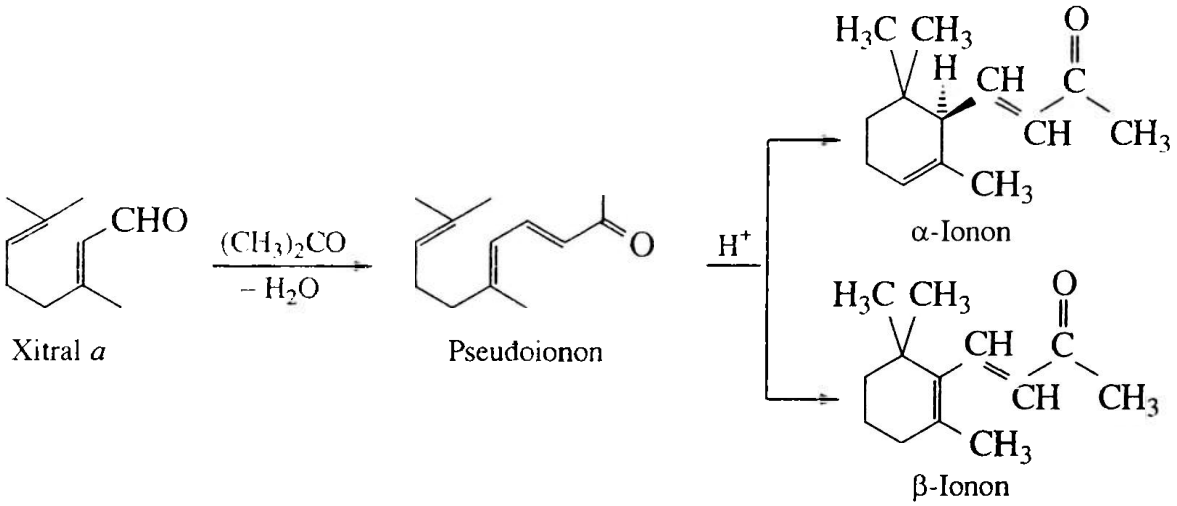
c) Các monotecpen anđehit và monotecpen xeton

Hai tecpen anđehit xitral *a* (geranial) và xitral *b* (neral), $C_{10}H_{16}O$ là các đồng phân (*E*) và (*Z*) tương ứng với các ancol geraniol và nerol. Chúng đều là những chất dầu vàng nhạt có mùi chanh và được tách ra từ tinh dầu chanh và tinh dầu *Cymbopogon citratus* (sả chanh).



Xitral *a* (geranial) | Xitral *b* (neral) | Xitronelal (trong tinh dầu sả)

Từ xitral *a* và axeton qua phản ứng ngưng tụ anđol, rồi tách nước để tạo thành *pseudoionon*, $C_{13}H_{20}O$; chất này dưới tác dụng của axit sunfuric loãng, đóng vòng thành hỗn hợp, **α-ionon** và **β-ionon** (Tiemann, 1898).



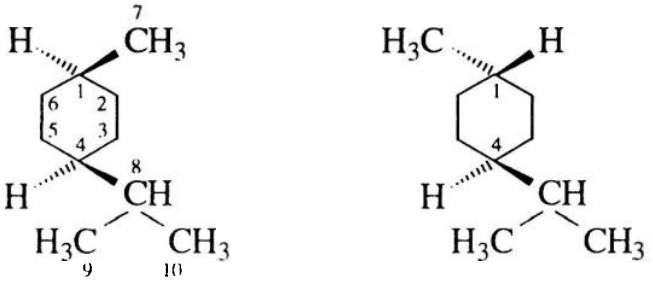
Xitral *a* — Pseudoionon

Các ionon chỉ khác nhau ở vị trí của liên kết đôi trong vòng. α-Ionon có một nguyên tử cacbon bất đối. Trong thiên nhiên, nó có cấu hình (*R*). Chúng có mùi của hoa violet và được dùng làm chất thơm.

3.13.2 Các monotecpen vòng

a) *p*-Menthan

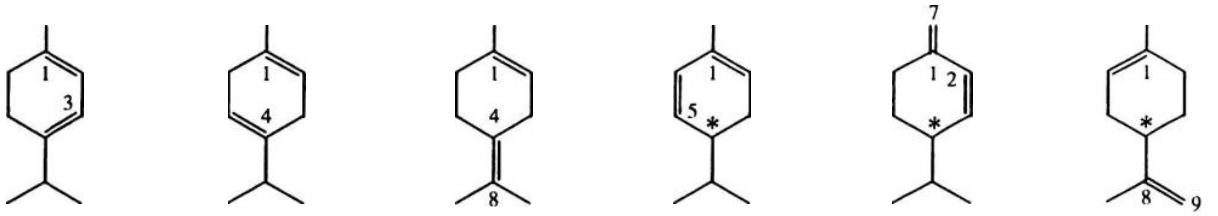
Cấu trúc của các monotecpen monoxiclic đều xuất phát từ cấu trúc của *p*-menthan (4-isopropyl-1-metylxiclohexan). *p*-Menthan là chất lỏng, có mùi bạc hà, nó có thể được điều chế bằng cách hiđro hoá xúc tác *p*-ximen. Nó tồn tại ở hai dạng đồng phân lập thể không đối quang : đồng phân *cis* và đồng phân *trans*.



cis-p-Menthan (t_s 168,5°C) | *trans-p*-Menthan (t_s 169 - 170°C)

b) Các monotecpen hiđrocacbon không no

Dưới dây là một số dẫn xuất quan trọng của menthađien thường gặp trong thiên nhiên.

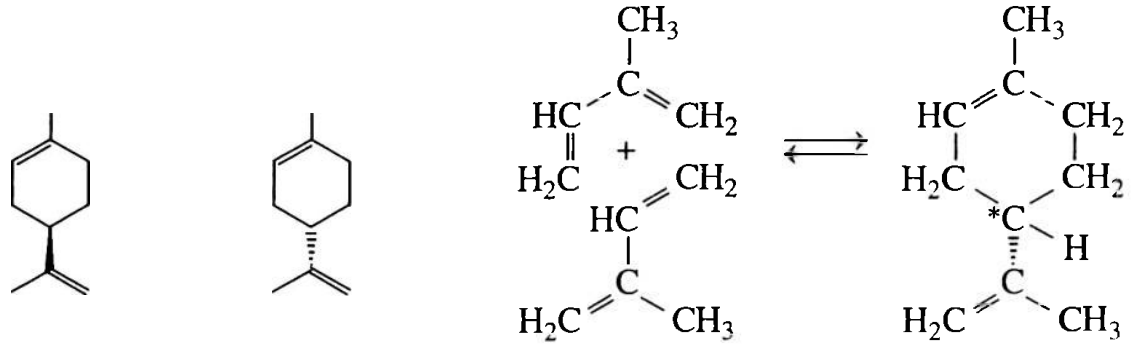


α-Tecpinen γ-Tecpinen Tecpinolen α-Phelanđren β-Phelanđren Limonen

Trong số sáu đồng phân có trong tinh dầu nói trên, limonen là quan trọng hơn cả.

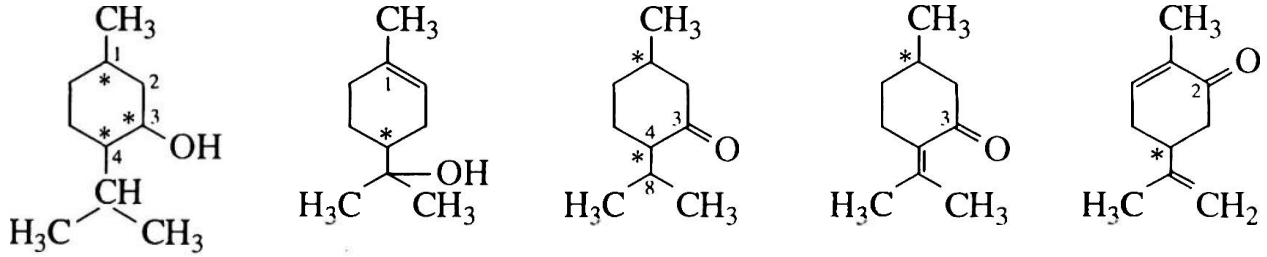
(*R*)-(+)-Limonen có trong tinh dầu chanh, cam.

(*S*)-(–)-Limonen là thành phần chính dầu tùng bách lá kim. Dạng raxemic có tên là *đipenten*, nó có thể được điều chế từ isopren bằng phản ứng Đinxơ - Anđơ.



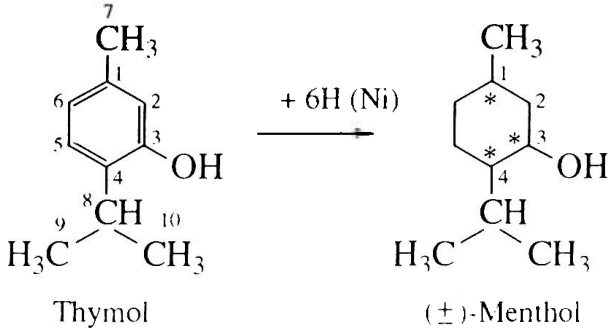
(*R*)-(+)-Limonen (*S*)-(–)-Limonen Isopren (*RS*)-Đipenten

c) Các monotecpen ancol và monotecpen xeton



Menthol α-Tecpineol Menthon Pulegon Cacvon

Menthol hay menthan-3-ol, $C_{10}H_{20}O$, là ancol quan trọng nhất trong dãy này. Nó có ba nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử và có thể tồn tại tám đồng phân lập thể và tất cả có thể được điều chế bằng phương pháp tổng hợp. Menthol raxemic có thể được điều chế bằng cách hiđro hoá xúc tác thymol ; chất này có trong cây *Thymus* (cỏ xạ hương).



Thymol (±)-Menthol

(–)-Menthol là thành phần chính của tinh dầu cây *Mentha piperita* (bạc hà), t_{nc} 43°C, có mùi bạc hà và có tính sát trùng yếu.

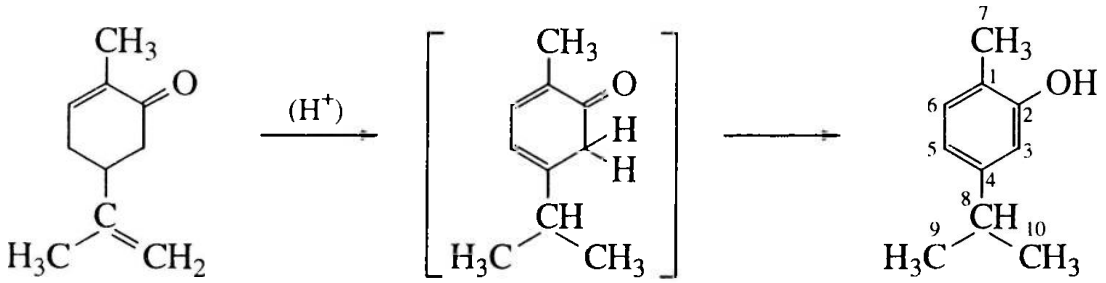
α-Tecpineol : $C_{10}H_{16}O$, là một ancol dẫn xuất của *p*-menthan tồn tại cả hai dạng (+) và (–) trong các tinh dầu của *Elettaria cardamomum* (tiểu đậu khấu)...

Menthon, *p*-menthan-3-on, $C_{10}H_{18}O$, được tạo thành khi oxi hóa menthol bằng axit cromic. Nó có hai nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử. (+)-Menthon có trong tinh dầu cây *Geranium* (phong lữ) và (–)-menthon có trong tinh dầu bạc hà.

Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, là một xeton không no, dạng (+) là thành phần chính của tinh dầu cây *Mentha pulegium* (bạc hà hăng).

Cacvon, *p*-mentha-6,8-đien-2-on, $C_{10}H_{14}O$, có hai liên kết đôi C = C trong phân tử. Dạng (+) có trong tinh dầu cây *Anethum graveolens* (thìa là) và tinh dầu cây *carum*, có mùi của bánh mì, bánh ngọt.

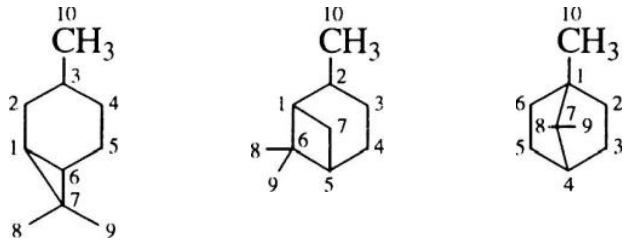
Khi đun nóng cacvon với axit clohiđric ở 125°C, liên kết đôi ở mạch nhánh chuyển dịch vào vòng và enol hóa xeton thành phenol và ta có cacvacrol, một đồng phân của thymol.



Cacvon Cacvacrol

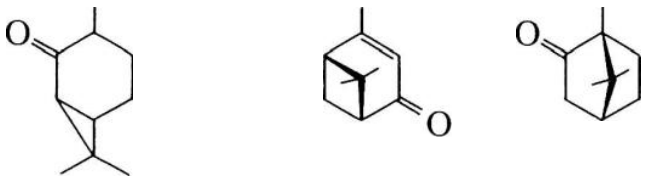
3.13.3 Các monotecpen hai vòng

Monotecpen bixiclic cũng xuất phát từ *p*-menthan. Ba hiđrocacbon monotecpen bixiclic : caran, pinan, bocnan (camphan), đều có công thức phân tử $C_{10}H_{18}$ và được cấu tạo theo *quy tắc isopren*



Caran Pinan Bocnan

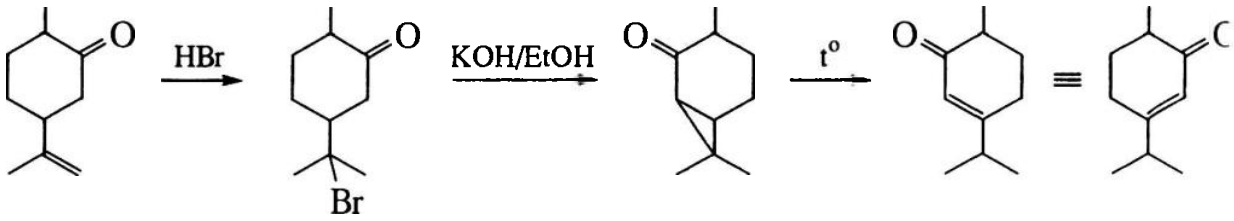
Dưới đây là một số xeton monotecpen bixiclic tiêu biểu.



Caron Vecbenon Campho

a) Nhóm caran

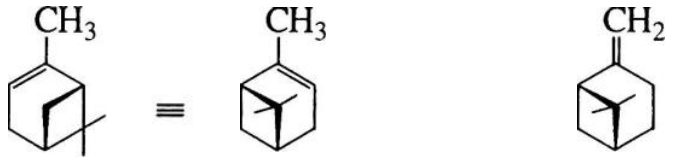
Quan trọng nhất của dãy này là caron quang hoạt, caran-2-on, $C_{10}H_{16}O$. Caron l chất lỏng, t_s 101°C, có mùi giống mùi campho và có thể được điều chế bằng cách cộn hiđro bromua vào đihiđrocacvon, sau đó chế hóa sản phẩm cộng với dung dịch KOH tron etanol. Vòng ba cạnh trong caron không bền, có khuynh hướng mở vòng ; khi đun nóng n dễ dàng chuyển thành cacvenon, *p*-menth-3-en-2-on, có t_s 233°C, chất này bền hơn.



Đihiđrocacvon *p*-Menth(9)-en-2-on | Đihiđrocacvon hiđrobromua | Caron | Cacvenon

b) Nhóm pinan

Hai dẫn xuất chính của pinan là α- và β-pinen. Hai hợp chất này là những hợp phầ (80 – 90%) của dầu thông, nhận được bằng chưng cất hơi nước nhựa của các loại thôn (*pinus*) khác nhau.

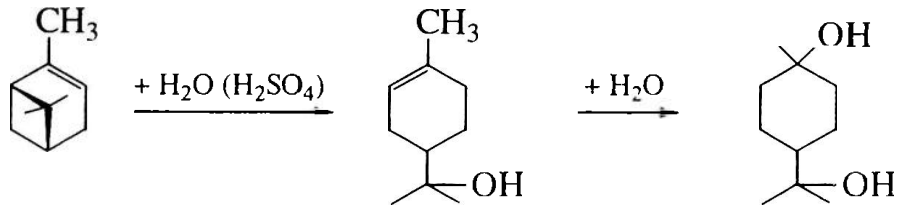


α-Pinen (t_s 156°C) β-Pinen (t_s 164°C)

α-Pinen, $C_{10}H_{16}$ là hợp phần chính (~ 60%) của dầu thông, và có thể là dạng (+) dạng (–) hoặc raxemic.

β-Pinen là đồng phân của α-pinen, có một liên kết đôi ở ngoài vòng.

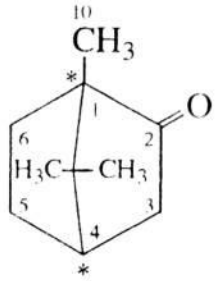
Axit vô cơ loãng mở vòng bốn cạnh của α-pinen thành α-tecpineol rồi thành tecpi (*p*-menthan-1,8-điol) :



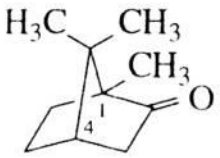
α-Pinen α-Tecpineol Tecpin

c) Nhóm bocnan

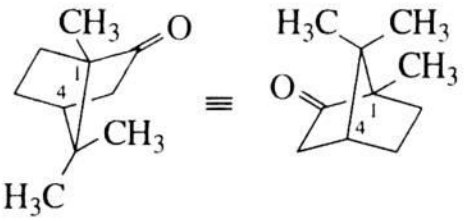
Hợp chất quan trọng nhất của nhóm này là campho, $C_{10}H_{16}O$, một xeton bixiclic, cc cấu trúc như sau (Bredt, 1893).



Campho



L-Campho



D-Campho

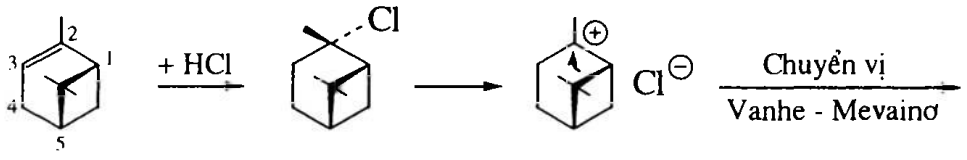
Phân tử campho có hai nguyên tử cacbon bất đối và do đó có thể tồn tại dưới dạng hai đôi đối quang. Trong thực tế người ta chỉ biết được một đôi đối quang của trường hợp vòng xiclopentan ở cấu hình *cis*. Còn đồng phân *trans* không tồn tại do vòng có sức căng lớn.

(+)-Campho nhận được nhờ chưng cất bằng hơi nước bột gỗ cây *Cinnamomum camphora* (long não) có nhiều ở Nhật Bản, Trung Quốc và Đài Loan.

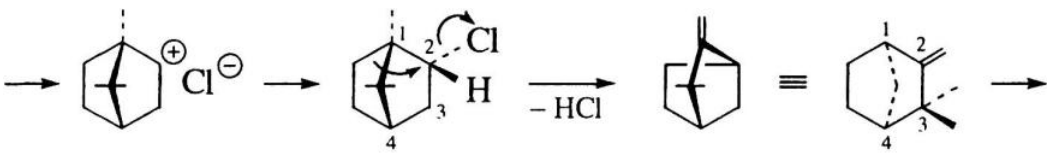
(–)-Campho có trong một vài loại tinh dầu, như trong tinh dầu cây *Matricaria parthenium* (cúc).

(+)-Campho là những tinh thể không màu, t_{nc} 177°C, $[\alpha]_D^{20} = +44^o$ (trong benzen). Nó có mùi mạnh, rất đặc trưng, được dùng trong y tế làm chất tẩy uế và làm chất dẻo hóa trong sản xuất xenluloit. Công thức phân tử của campho $C_{10}H_{16}O$ đã được Dumas thiết lập năm 1833. Còn công thức cấu tạo của nó đã được xác định bởi Bredt năm 1893 và được chứng minh bằng tổng hợp (Comppa, 1903). Hiện nay, trong công nghiệp (±)-campho được điều chế từ α-pinen :

Mới đầu α-pinen cộng hiđro clorua với sự tạo thành 2-clopinan không bền, chịu sự chuyển vị Vanhe-Mevainơ tạo ra bocnyl clorua (2-clobonan). Bằng tác dụng của hiđroxit kiềm, hợp chất này tách đi một phân tử hiđro clorua, tạo camphen. Cộng axit fomic vào camphen, ta được isobocnyl fomiat (este của bocnan-2-ol với axit fomic). Chất này bị thủy phân thành isobocneol. Oxi hóa isobocneol cho (±)-campho.

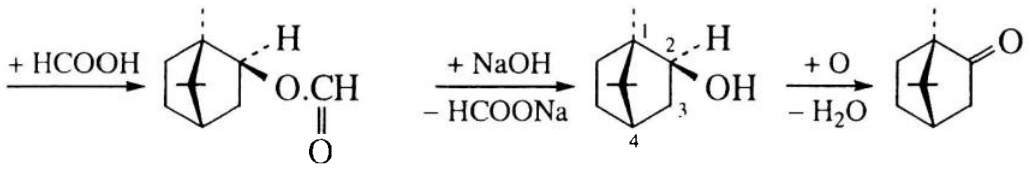


(–)-(1S,5S)-α-Pinen



Bocnyl clorua

Camphen



Isobocnyl fomiat

Isobocneol

(±)-Campho

3.14 Các sesquitecpen

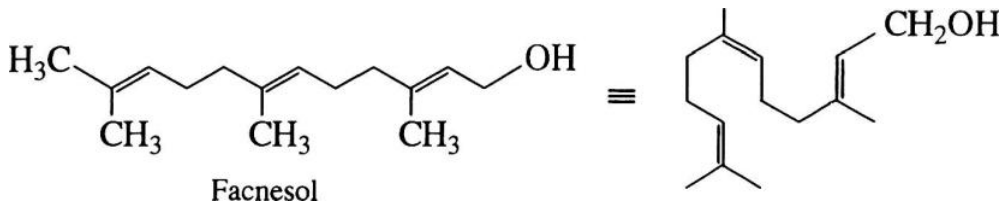
Sesquitecpen $C_{15}H_n$, gồm từ ba đơn vị mắt xích isopren, chúng cũng gồm có loạ mạch hở, loại mạch vòng.

3.14.1 Các sesquitecpen không vòng

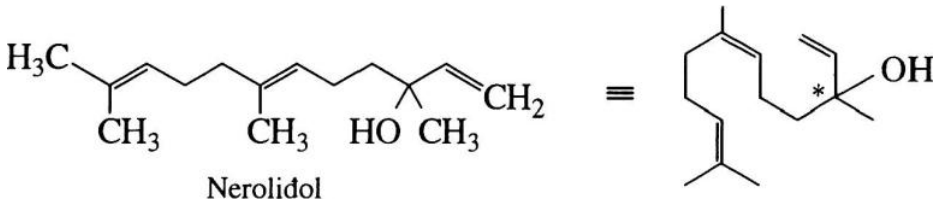
Hai sesquitecpen quan trọng nhất của dãy này là *facnesol* và *neroliđol*, đều có công thức phân tử $C_{15}H_{26}O$. Cả hai ancol này đều có ba liên kết đôi.

Facnesol được điều chế từ neroliđol. Nó có mùi thơm dễ chịu và được dùng làm chất thơm.

Neroliđol có trong tinh dầu hoa cam và tinh dầu của nhiều loại hoa khác nữa. Nó khác với facnesol ở vị trí của liên kết đôi C = C, nhóm hiđroxi và có một cacbon bất đối trong phân tử.



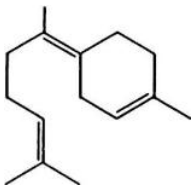
Facnesol



Neroliđol

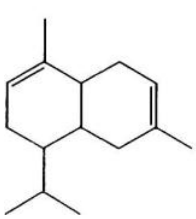
3.14.2 Các sesquitecpen một vòng, hai vòng và ba vòng

Hiđrocacbon *bisabolen* là chất tiêu biểu trong dãy sesquitecpen monoxiclic. Nó có rải rác trong thiên nhiên, trong tinh dầu chanh, dầu thông và được tổng hợp từ facnesol hoặc nerolidol bằng tác dụng với axit fomic :

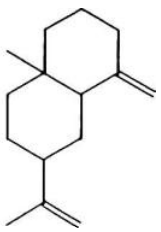


Bisabolen

Cađinen có trong tinh dầu loài bách tròn (*Juniperus*) và β-selinen có trong cần tây (*Apium graveolens*) là hai hiđrocacbon của dãy sesquitecpen bixiclic, $C_{15}H_{24}$.

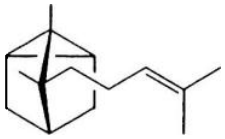


Cađinen

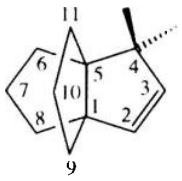


β-Selinen

Trong dãy sesquitecpen trixiclic, đáng chú ý là hai hiđrocacbon α-santalen, $C_{15}H_{24}$ có trong dầu bạch đàn hương (*Santalum album*) và modhephen, $C_{15}H_{24}$, được phân lập từ vi khuẩn *Isocome wrightii*.



α-Santalen

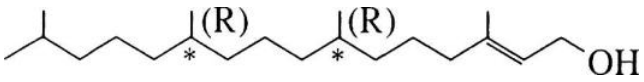


Modhephen

3.15 Các đitecpen

3.15.1 Các đitecpen không vòng

Phytol, $C_{20}H_{40}O$ là một ancol đitecpen axiclic, lần đầu tiên được điều chế bằng cách thủy phân clorophin. Nó là chất dầu không màu, t_s 203 – 204°/10 tor. Phân tử phytol có chứa một liên kết đôi C = C và hai cacbon bất đối. Cấu hình của phytol, [(2*E*)-(7*R*, 11*R*)-3,7,11,15-tetrametylhexadex-2-enol] được chứng minh bằng tổng hợp (Burrell, 1959).

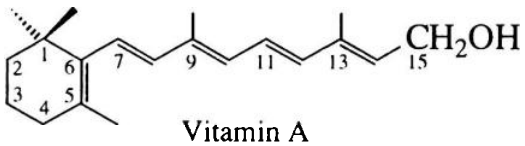


Phytol

3.15.2 Các đitecpen vòng

Thành viên quan trọng của nhóm *đitecpen monoxiclic* là vitamin A.

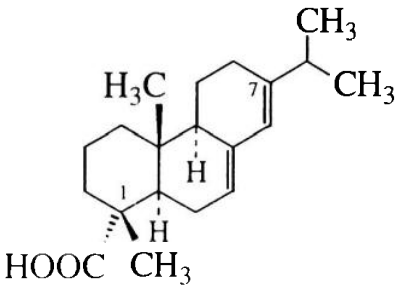
Vitamin A (hay retinol có công thức $C_{20}H_{30}O$ là một ancol đitecpen không no bậc 1. Nó có trong dầu gan cá, lòng đỏ trứng và trong sữa. Nó được tách ra từ dầu gan cá bơn (P. Karrer, 1931) và cấu trúc của nó được chứng minh bằng tổng hợp. Vitamin A là những tinh thể màu vàng, t_{nc} 64°C.



Vitamin A

Nó cần thiết cho sự phát triển bình thường của người và động vật có vú và đóng vai trò quan trọng trong nhạy sáng của võng mạc. Sự thiếu hụt vitamin A sẽ gây nên bệnh quáng gà, làm khô võng mạc và giác mạc.

Axit abietic, $C_{20}H_{30}O_2$, t_{nc} 172 – 175°C là *đitecpen trixiclic* quan trọng nhất, là thành phần chính của nhựa thông.

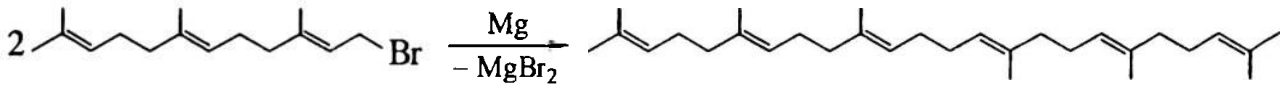


Axit abietic

3.16 Các tritecpen

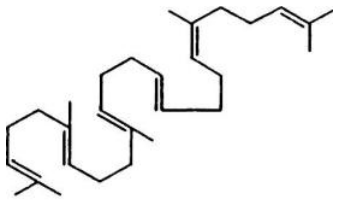
Squalen, $C_{30}H_{50}$, là một hiđrocacbon tritecpen không vòng, chất lỏng, t_s 263°C/10 tor, lần đầu tiên nhận được từ dầu cá voi, và cũng có những lượng nhỏ ở động vật có vú khác. Nó được cấu tạo từ sáu mắt xích isopren và có chứa trong phân tử sáu liên kết đôi C = C biệt lập, tất cả đều có cấu hình (*E*).

Squalen được tổng hợp lần đầu từ facnesyl bromua và magie, theo phản ứng Vuyếc (Karrer, 1931)



Facnesyl bromua

hay



Squalen

3.17 Các tetratecpen

Những thành viên quan trọng nhất của dãy này là các carotenoit ; chúng rất phổ biến trong thực vật và động vật. Tên gọi xuất phát từ hiđrocacbon có nhiều liên kết đôi *caroten*, $C_{40}H_{56}$, được tách từ carot (Wackenroder, 1831). Màu của các carotenoit là do sự có mặt một số liên kết đôi liên hợp, đóng vai trò của các *cromopho*.

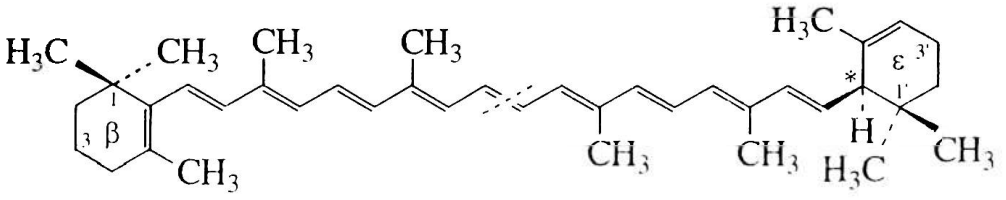
Carotenoit

Caroten, được phát hiện cùng với clorophin và xantophin trong lá xanh cũng như trong hoa, quả. Trong động vật, caroten có trong sữa, mỡ và huyết thanh.

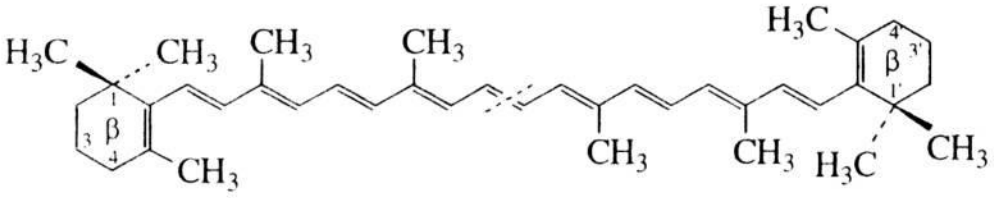
Caroten tách từ carot là hỗn hợp ba đồng phân α-, β- và γ-caroten. β-Caroten có chứa hai vòng β-ionon còn α-caroten có một vòng ε-ionon và một vòng β-ionon. α-Caroten và β-caroten chỉ khác nhau ở vị trí của một liên kết đôi trong vòng ionon.

Trong γ-caroten chỉ có một đầu mút của mạch khép lại tạo vòng β-ionon. Ở giữa mạch caroten có sự liên kết đầu nối với đầu.

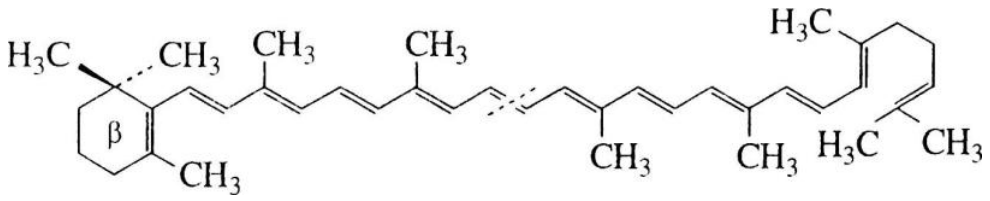
α-Caroten có tính quang hoạt vì có một nguyên tử cacbon bất đối ở vòng ε-ionon. Việc tách riêng ba caroten được thực hiện bằng phương pháp sắc ký hấp phụ.



α-Caroten [(*R*)-(+)-β,ε-Caroten] ; t_{nc} 187 - 188°C



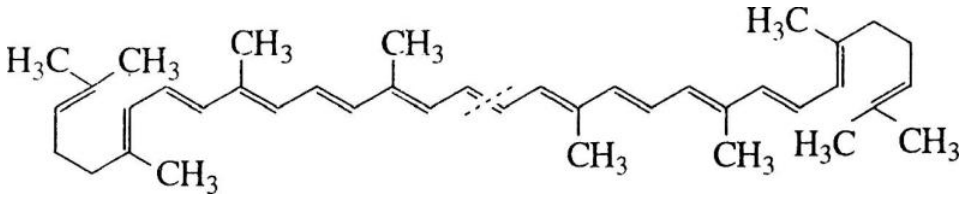
β-Caroten [β,β-Caroten] ; t_{nc} 183°C



γ-Caroten [β,ψ-Caroten] ; t_{nc} 178°C

Sự có mặt một số lớn các liên kết đôi, do đó về mặt lý thuyết phải có nhiều đồng phân *Z - E*. Trong thiên nhiên, các dạng (E) chiếm ưu thế.

Lycopen, $C_{40}H_{56}$, là một hiđrocacbon tetratecpen mạch thẳng, đồng phân của caroten. Phân tử gồm một mạch của tám đơn vị mắt xích isopren. Lycopen kết tinh thành hình kim đỏ đậm, t_{nc} 174°C. Nó có màu đỏ của cà chua và nhiều quả khác. Lycopen có chứa 13 liên kết đôi ; quá trình hiđro hóa xúc tác chuyển nó thành hiđrocacbon no không màu $C_{40}H_{82}$

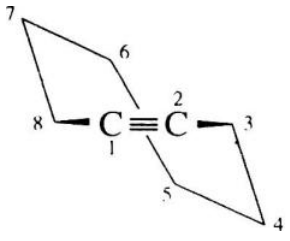


Lycopen

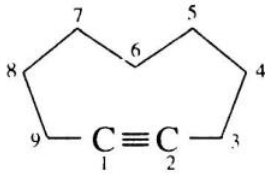
D. ANKIN

Ankin là những hiđrocacbon có chứa trong phân tử liên kết ba cacbon - cacbon. Ankin đơn giản nhất là axetilen (HC ≡ CH). Dãy đồng đẳng của axetilen có công thức chung là C_nH_{2n-2}. Những hiđrocacbon chứa hai liên kết ba được gọi là điin,..., nhiều liên kết ba gọi là poliin. Nếu liên kết ba cacbon - cacbon nằm trong vòng thì gọi là xicloankin với công thức chung C_nH_{2n-4}.

Trong dãy đồng đẳng của các xicloankin, xiclooctin là thành viên nhỏ nhất, đủ bền để có thể phân lập và nghiên cứu ở nhiệt độ phòng. Tuy vậy, nó có khả năng phản ứng cao và dễ dàng polime hóa. Đồng đẳng lớn hơn tiếp theo, xiclononin thì bền vững hơn và có thể bảo quản lâu dài ở nhiệt độ thường.



Xiclooctin



Xiclononin

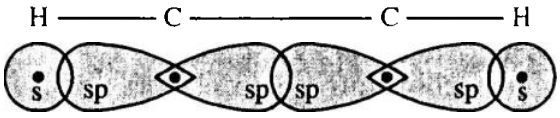
Liên kết ba hạn chế độ bền vững của xicloankin là do vòng đòi hỏi phải có kích thước đủ lớn để chứa đơn vị C – C ≡ C – C thẳng hàng (góc $C_1 \equiv C_2 - C_3$ bằng 180°). Trong khi xiclononin có góc C ≡ C – C bằng 160°, gần như đáp ứng được yêu cầu này về mặt cấu tạo, đồng đẳng nhỏ hơn của nó như xiclooctin (góc C ≡ C – C bằng 155°) có sức căng góc nên kém bền hơn xiclononin. Người ta cũng đã chứng minh được rằng xiclohexin và ngay cả xiclopentin đều được tạo thành như là chất trung gian trong một số pbản ứng hóa học, nhưng không phân lập được.

3.18 Cấu trúc của ankin

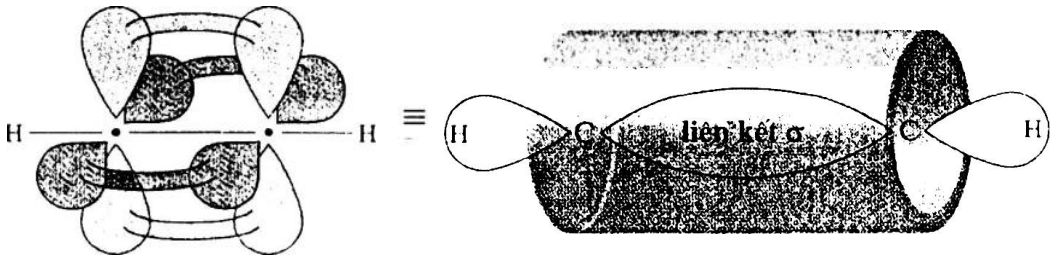
Theo công thức Liuyt của axetilen, giữa các nhân cacbon có ba cặp electron :

H : C : : : C : H

Mỗi một nguyên tử cacbon được nối với hai nguyên tử khác và không có các electron hóa trị không liên kết. Mỗi một nguyên tử cacbon cần hai obitan lai hóa để tạo khung liên kết σ. Sự lai hóa của một obitan s với một obitan p cho hai obitan lai hóa, hướng về hai phía của cacbon, tạo góc 180°. Sự xen phủ lẫn nhau của các obitan lai hóa sp và với obitan s của hiđro cho liên kết σ. Các dữ kiện thực nghiệm xác nhận cấu trúc đường thẳng này.

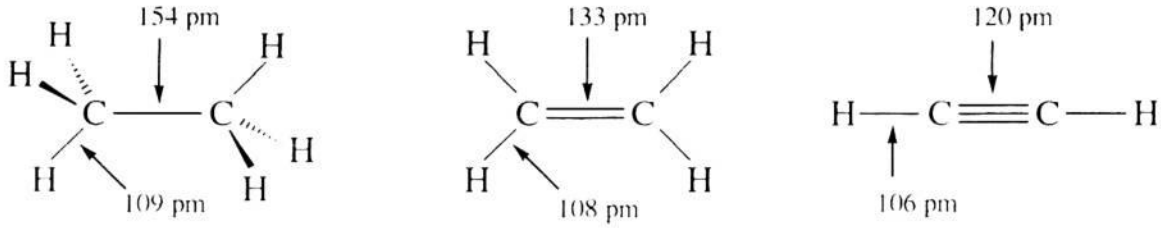


Hai liên kết π được tạo thành do sự xen phủ của hai obitan p không lai hóa trên mỗi một cacbon. Các obitan này xen phủ thẳng góc với nhau, tạo một liên kết π với mật độ electron ở trên và dưới liên kết σ C – C và một liên kết π khác với mật độ electron ở trước và sau của liên kết σ. Các liên kết π này pha trộn với nhau tạo thành hình trụ của mật độ electron bao quanh liên kết π giữa hai nguyên tử cacbon.



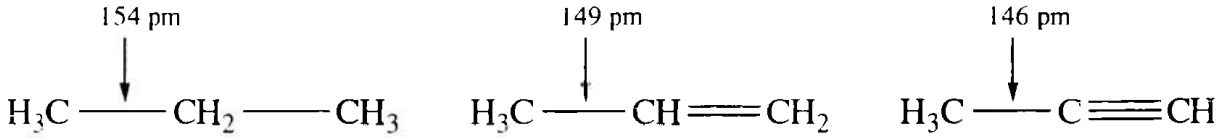
Sự xen phủ của các obitan p Hình trụ của mật độ electron

Độ dài của liên kết cacbon - cacbon trong axetilen là 120 pm và mỗi một liên kết cacbon - hiđro là 106 pm, cả hai liên kết đều ngắn hơn các liên kết tương ứng trong etan và eten.



Như đã biết, thành phần electron s tham gia vào obitan lai hóa của cacbon càng lớn thì obitan này càng gần với dạng cầu hơn, dẫn đến độ dài liên kết C – H và C – C đều ngắn hơn. Ta biết rằng thành phần này ở etan là 25%, ở eten là 33%, trong khi đó ở etin là 50%.

Cũng như vậy, sự biến thiên của khoảng cách liên kết đơn C – C trong dãy propan, propen và propin cũng có thể được giải thích căn cứ vào sự thay đổi trong mức độ lai hóa.



Vì vậy, ta dễ dàng nhận thấy nói chung các ankin có tỷ khối cao hơn anken và anken lại cao hơn ankan (x. bảng 3.5).

But-2-in và pent-2-in có tỷ khối cao hơn các ank-1-in có cùng phân tử khối. Ở các ank-2-in có hai liên kết $C_{sp} - C_{sp^3}$, trong khi ank-1-in chỉ có một liên kết loại này. Như vậy ảnh hưởng của liên kết $C_{sp} - C_{sp^3}$ đến tỷ khối còn lớn hơn ảnh hưởng liên kết $C_{sp} - H$.

Cũng như các *n*-ankan và ank-1-en, dãy đồng đẳng các ank-1-in cũng có những tính chất vật lý biến thiên một cách khá tuần tự theo phân tử khối (x. bảng 3.5).

3.19 Đồng phân và danh pháp

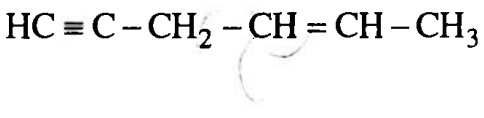
Do các ankin có cấu tạo thẳng nên không thể xuất hiện hiện tượng đồng phân *cis-trans* ở liên kết ba và phải từ C_5 trở lên mới có đồng phân về mạch cacbon.

Cách gọi tên ankin theo IUPAC tương tự như đối với anken. Ta chọn mạch chính có chứa liên kết ba C ≡ C và số chỉ vị trí liên kết ba đặt trước đuôi *in*. Theo cách gọi tên thông thường, ta gọi các ankin như là dẫn xuất của axetilen (x. bảng 3.4).

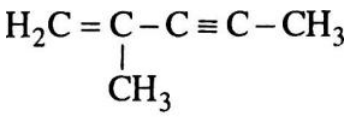
Bảng 3.4 Tên gọi của một số ankin

Hợp chất	Tên IUPAC	Tên thông thường
$H-C\equiv C-H$	Etin	Axetilen
$CH_3C\equiv C-H$	Propin	Metylaxetilen
$CH_3CH_2C\equiv C-H$	But-1-in	Etylaxetilen
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	But-2-in	Đimetylaxetilen
$CH_3CH_2CH_2C\equiv C-H$	Pent-1-in	*n*-Propylaxetilen
$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3$	Pent-2-in	Etylmetylaxetilen
$CH_3CH(CH_3)-C\equiv C-H$	3-Metylbut-1-in	Isopropylaxetilen
$HC\equiv CCH_2CH_2C\equiv CCH_3$	Hepta-1,5-điin	

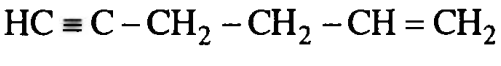
Khi trong phân tử có cả liên kết ba và liên kết đôi, ta đánh số cacbon trong mạch chính bắt đầu từ phía gần liên kết bội hơn, nếu hai liên kết cùng ở đầu mạch thì bắt đầu đánh số từ phía nối đôi.



Hex-4-en-1-in



2-Metylpent-1-en-3-in



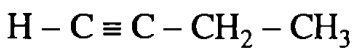
Hex-1-en-5-in

But-3-in-2-ol

Khi bớt một nguyên tử hiđro khỏi ankin ta có nhóm ankinyl.

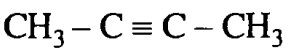
$HC \equiv C -$	etinyl
$CH_3 - C \equiv C -$	prop-1-inyl
$HC \equiv C - CH_2 -$	prop-2-inyl (propacgyl)
$CH_3 - CH_2 - C \equiv C -$	but-1-inyl

Nhiều tính chất hóa học của ankin phụ thuộc vào vị trí của liên kết ba ở đầu mạch hay ở giữa mạch cacbon. Do đó người ta phân biệt *ankin đầu mạch* và *ankin giữa mạch*. Thí dụ :



But-1-in

(Ankin đầu mạch có một hiđro axetilenic)



But-2-in

(Ankin giữa mạch không có hiđro axetilenic)

3.20 Tính chất vật lý

Các số liệu trong bảng 3.5 cho thấy, tính chất vật lý của các ankin không khác nhiều so với tính chất vật lý của ankan và anken. Tương tự như các hiđrocacbon khác, các ankin tương đối không phân cực, gần như không tan trong nước, nhưng tan hoàn toàn trong hầu hết các dung môi hữu cơ như axeton, ete, metylen clorua, clorofom và các ancol.

Axetilen, propin và các butin là những chất khí ở nhiệt độ phòng, giống như các ankan và anken tương ứng. Khi có khung cacbon tương tự nhau nhiệt độ sôi của ankin rất giống nhiệt độ sôi của ankan và anken. Bảng 3.6 dẫn ra sự so sánh nhiệt độ sôi và momen lưỡng cực của butan, but-1-en, but-1-in và but-2-in. Các ankin thường có nhiệt độ sôi cao hơn một chút so với ankan và anken tương ứng.

Bảng 3.5 Tính chất vật lý của một số ankin

Tên hợp chất	Cấu tạo	t_{nc} (0°C)	t_s(0°C)	d, g/ml
Etin (axetilen)	$HC \equiv CH$	– 82	– 75	0,62
Propin	$HC \equiv CCH_3$	– 101	– 23	0,67
But-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_3$	– 122	8	0,67
But-2-in	$CH_3C \equiv CCH_3$	– 28	27	0,69
Pent-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_2CH_3$	– 98	40	0,70
Pent-2-in	$CH_3C \equiv CCH_2\ CH_3$	– 101	55	0,71
3-Metylbut-1-in	$CH_3CH(CH_3)C \equiv CH$		28	0,67
Hex-1-in	$HC \equiv C\ (CH_2)_3\ CH_3$	– 124	71	0,72
Hex-2-in	$CH_3C \equiv CCH_2CH_2CH_3$	– 92	84	0,73
Hex-3-in	$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$	– 51	82	0,73
3,3-Đimetylbut-1-in	$(CH_3)_3CC \equiv CH$	– 81	38	0,67
Hept-1-in	$HC \equiv C(CH_2)_4CH_3$	– 80	100	0,73
Oct-1-in	$HC \equiv C(CH_2)_5CH_3$	– 70	126	0,75
Non-1-in	$HC \equiv (CH_2)_6CH_3$	– 65	151	0,76
Đex-1-in	$HC \equiv C(CH_2)_7CH_3$	– 36	182	0,77

Bảng 3.6 Nhiệt độ sôi và momen lưỡng cực của một số hiđrocacbon

Tên hợp chất	Cấu tạo	t_s, °C	Momen lưỡng cực, μ
Butan	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	0	0
But-1-en	$CH_2 = CHCH_2CH_3$	– 6	0,3
But-1-in	$CH_3CH_2C \equiv CH$	8,1	0,7
But-2-in	$CH_3C \equiv CCH_3$	27,0	0

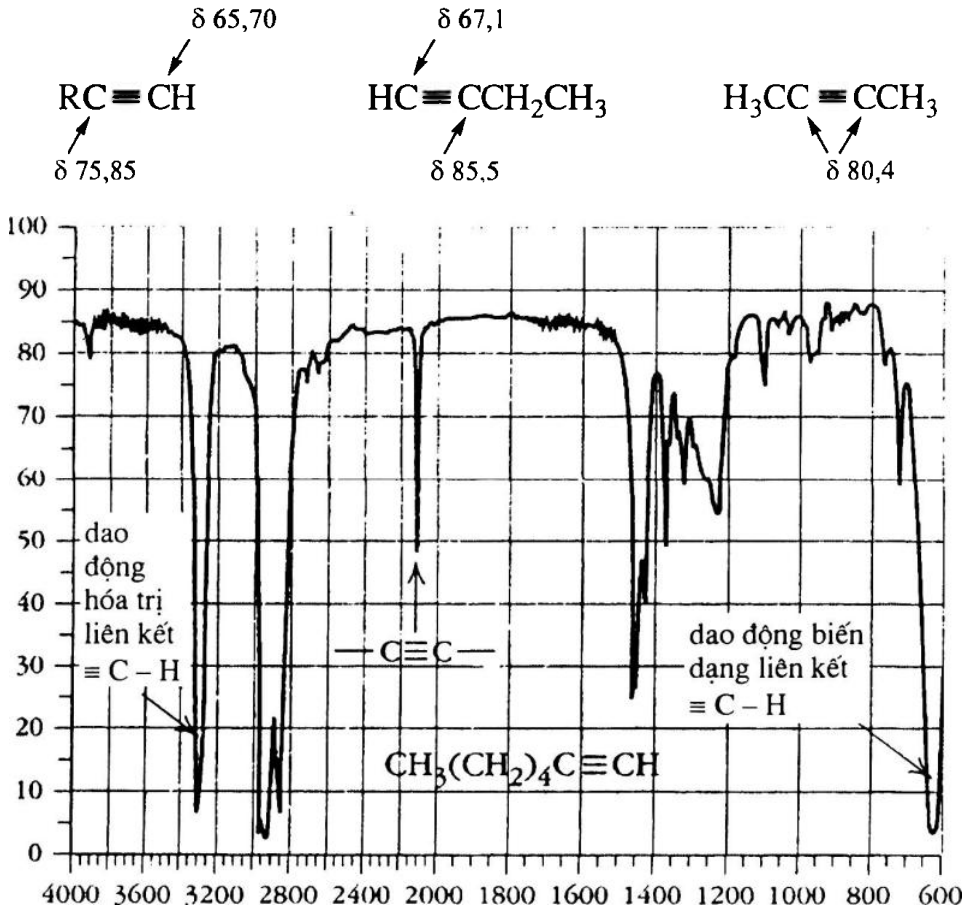
Tính chất phổ của ankin

Các ankin đầu mạch có hai băng hấp thụ hồng ngoại đặc trưng. Một băng của dao động hóa trị ở liên kết ba nằm ở vùng 2250 đến 2100 cm^{-1} trong khi đó băng của dao động hóa trị liên kết C – H đầu mạch nằm ở 3350 đến 3260 cm^{-1}. Băng hấp thụ mạnh thứ ba thuộc về dao động biến dạng của liên kết C – H đầu mạch và thường nằm trong vùng 600 đến 700 cm^{-1}. Tất cả ba băng hấp thụ này đều rõ ràng trong phổ của hept-1-in được dẫn ra trong hình 3.18.

Băng hấp thụ dao động hóa trị của liên kết ba trong ankin giữa mạch nằm ở 2200 đến 2260 cm^{-1}. Băng hấp thụ này thường yếu vì momen lưỡng cực thay đổi ít khi liên kết ba bị kéo căng. Từ hình 3.6 cho thấy rằng băng hấp thụ dao động hóa trị của liên kết đôi trong phổ hồng ngoại ở các anken thế đối xứng cũng yếu do cùng một nguyên nhân.

Độ chuyển dịch hóa học trong phổ ^{13}C-NMR của nguyên tử cacbon lai hóa sp ở liên kết ba thường nằm trong vùng hẹp từ δ 70 đến 95. Các độ chuyển dịch hóa học này khác rất xa với độ chuyển dịch hóa học của các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 và sp^3 ở anken và ankan tương ứng. Do vậy phổ ^{13}C-NMR có thể được sử dụng để xác nhân sự có mặt của liên kết ba cacbon - cacbon trong phân tử.

Độ chuyển dịch hóa học ^{13}C-NMR của nguyên tử cacbon lai hóa sp cũng giống như nguyên tử cacbon lai hóa sp^2, phụ thuộc vào số lượng nhóm ankyl liên kết với nguyên tử cacbon. Độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử cacbon lai hóa sp liên kết với hiđro thường nằm trong vùng δ 65 đến 70, trong khi đó C_{sp} liên kết với nhóm ankyl lại nằm trong vùng δ 75 đến 85 như được chỉ ra dưới đây :



Hình 3.18 Phổ hồng ngoại của hept-1-in.

Ba băng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị liên kết C – H đầu mạch ở gần 3300 cm^{-1}, cho liên kết – C ≡ C – ở gần 21.000 cm^{-1} và cho dao động biến dạng của liên kết C – H đầu mạch ở gần 650 cm^{-1}

3.21 Tính chất hóa học

Trong phân tử axetilen, các obitan p xen phủ chặt chẽ hơn ở etilen. Điều đó cũng có nghĩa là mật độ electron π tập trung vào vùng giữa các nguyên tử cacbon nhiều hơn và làm

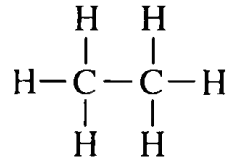
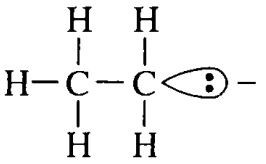
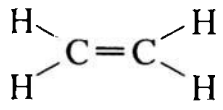
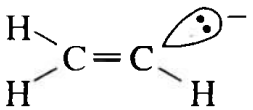
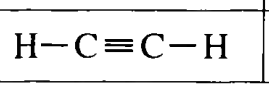
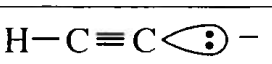
cho điện tích hạt nhân ít được che chắn ở phía ngoài. Kết quả là tác nhân nucleophin tấn công vào liên kết ba C ≡ C được thuận lợi. Do đó ở ankin khả năng tiếp nhận phản ứng cộng electrophin không được mạnh bằng ở anken, song lại xuất hiện những phản ứng cộng nucleophin như các trường hợp cộng anion ancolat và amin.

3.21.1 Tính axit của ankin

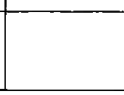
Các ankin đầu mạch (các ankin với liên kết ba ở đầu mạch cacbon) có tính axit mạnh hơn nhiều so với các hiđrocacbon khác. Khi axetilen bị tách đi một proton ta có ion axetilua, ion này đóng vai trò trung tâm trong hóa học của ankin. Tính axit của hiđro axetilenic là do bản chất của liên kết $C_{sp} - H$ ($R - C \equiv \overset{\delta-}{C} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$).

Bảng 3.7 cho thấy tính axit của liên kết C – H thay đổi với sự lai hóa của nó, tính axit tăng với sự tăng của thành phần s của các obitan : $sp^3 < sp^2 < sp$. Tính axit của proton axetilenic mạnh hơn tính axit của proton vinylic vào khoảng 10^{19} lần. Khi mà một proton axetilenic bị tách đi thì cacbanion tạo thành có riêng một cặp electron ở obitan lai hóa sp. Đáng chú ý là axetilen có thể bị đeproton hóa (thể hiện tính axit) bởi một bazơ có độ mạnh cần thiết như amiđua ($^-NH_2$) nhưng không bởi ion ancolat.

Bảng 3.7 Tính axit của ankan, anken và ankin

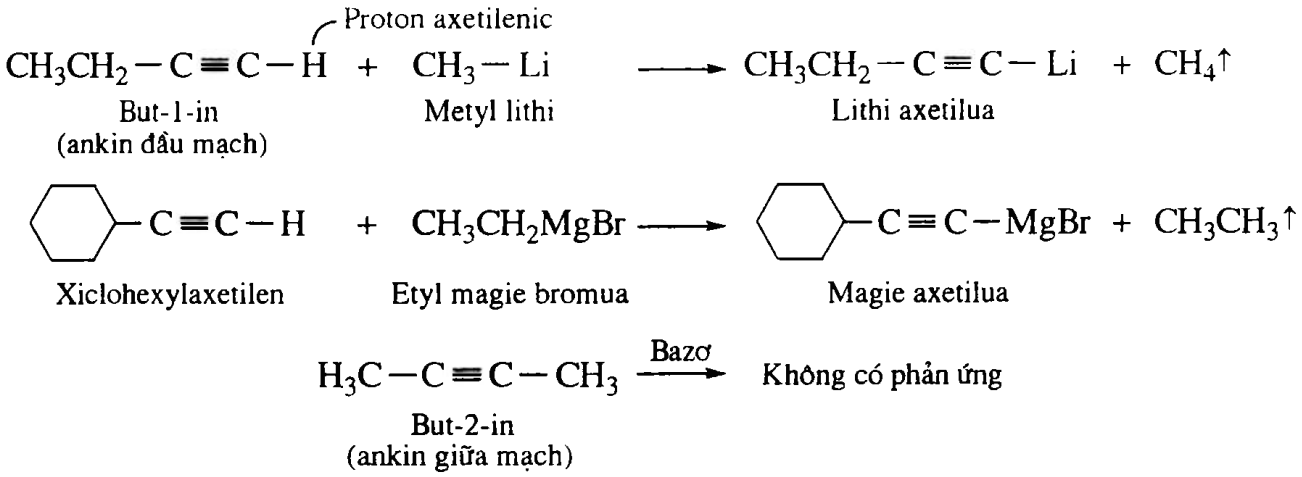
Hợp chất	Bazơ liên hợp	Sự lai hóa	Đặc tính s	pK_a
		sp^3	25%	50
		sp^2	33%	44
		sp	50%	25

Một số trường hợp để so sánh

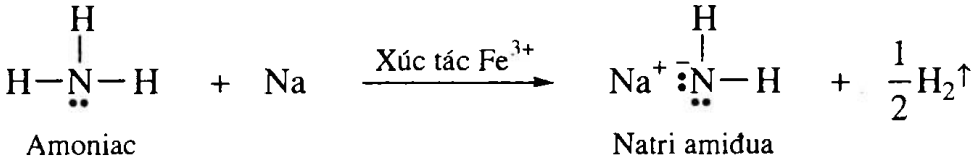
R – OH				16 - 18
$:NH_3$				35

a) Phản ứng tạo thành ion axetilua

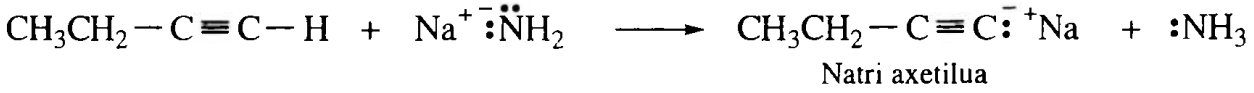
Khác với ankan và anken, các ankin đầu mạch đều dễ dàng bị đeproton hóa tạo thành cacbanion được gọi là các ion axetilua (hay ion ankinua). Proton axetilenic chỉ bị tách đi bởi bazơ rất mạnh, như tác nhân Grinha hay cơ lithi. Ion hiđroxit và các ion ankoxit không phải là những bazơ đủ mạnh cho đeproton hóa các ankin. Các ankin giữa mạch không có proton axetilenic, do đó không cho phản ứng tạo ion axetilua.



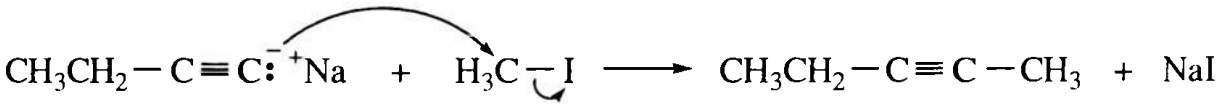
Natri amiđua ($Na^+ \ddot{N}H_2$) thường được dùng làm bazơ trong phản ứng tạo muối axetilua. Ion amiđua ($^-NH_2$) là một bazơ liên hợp của amoniac. Amoniac cũng là một axit rất yếu, với $K_a = 10^{-35}$ ($pK_a = 35$). Một trong những hiđro của nó có thể bị khử bằng natri cho natri amiđua, một bazơ liên hợp rất mạnh



Natri amiđua phản ứng với các ankin đầu mạch tạo natri axetilua. Khác với lithi axetilua và magie axetilua, natri axetilua có một ít đặc tính cộng hóa trị và có thể được xem là một cacbanion thực thụ. Thí dụ :

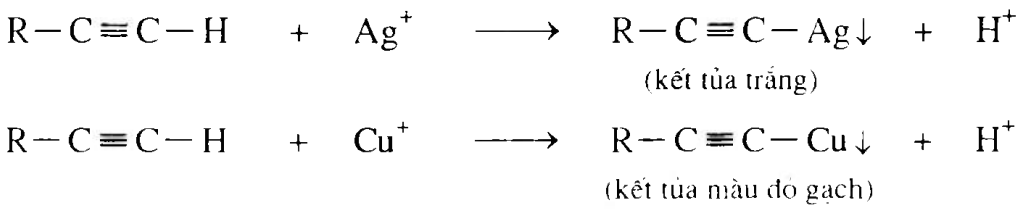


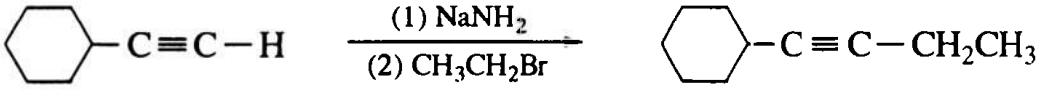
Các ion axetilua là những chất nucleophin mạnh. Trong thực tế, một trong những phương pháp tốt nhất để tổng hợp các ankyl thế là sự tấn công nucleophin của ion axetilua lên một ankyl halogenua không cản trở không gian hay một tosylat. Ta có thể quan sát kỹ hơn phản ứng này ở mục 14.8a.



b) Các axetilua của kim loại nặng

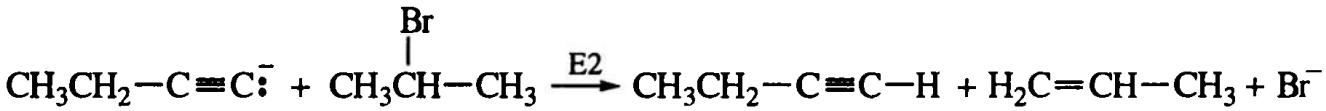
Các muối bạc (I) và đồng (I) phản ứng với ankyl đầu mạch tạo thành bạc axetilua và đồng axetilua. Các axetilua này có nhiều đặc tính của liên kết cộng hóa trị hơn các axetilua khác, vì vậy chúng có tính bazơ và tính nucleophin kém hơn nhiều. Bạc axetilua và đồng axetilua không tan, chúng tạo thành kết tủa đặc trưng.





Etinylxiclohexan — 1-Xiclohexylbut-1-in (70%)

Nếu phía sau của chất phản ứng bị án ngữ không gian, ta sẽ có phản ứng tách E2.

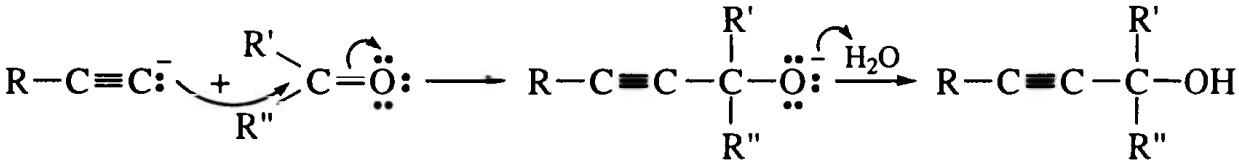


Isopropyl bromua — But-1-in — Propen

3.21.2 Phản ứng cộng ion axetilua vào nhóm cacbonyl và epoxit

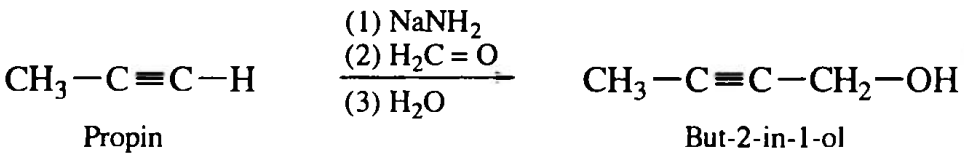
Các ion axetilua phản ứng tương tự tác nhân Grinha và tác nhân cơ lithi trong hầu hết các phản ứng tổng hợp Grinha, góp thêm phương pháp tiện lợi cho việc điều chế.

a) Phản ứng với xeton và anđehit

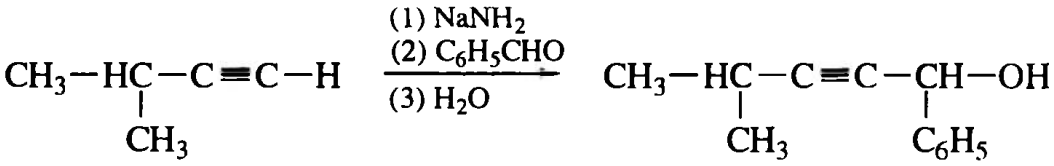


Axetilua — Xeton hay anđehit (R = H) — Ankinol

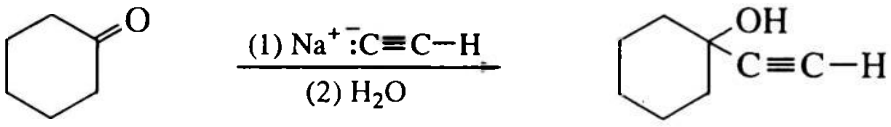
Thí dụ :



Propin — But-2-in-1-ol

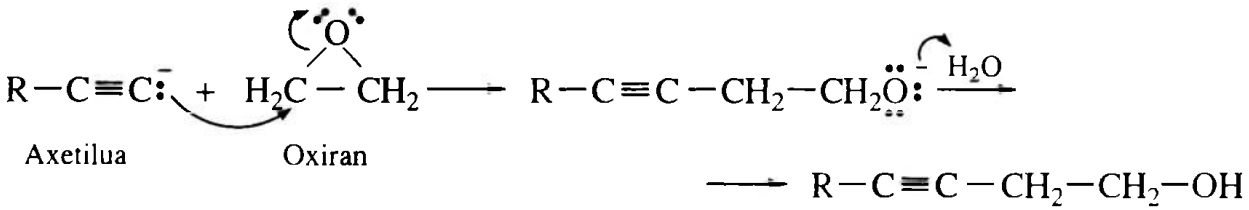


3-Metylbut-1-in — 4-Metyl-1-phenylpent-2-in-1-ol



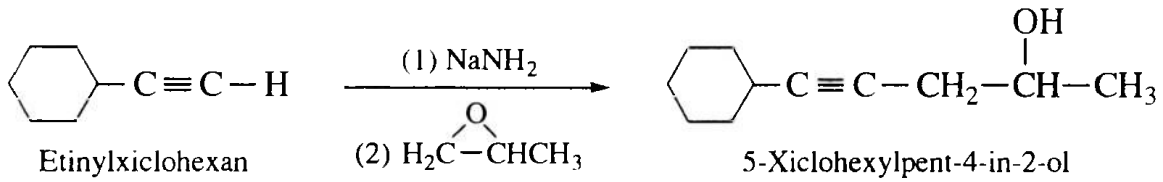
Xiclohexanon — 1-Etinylxiclohexanol

b) Phản ứng với epoxit



Axetilua — Oxiran

Thí dụ :



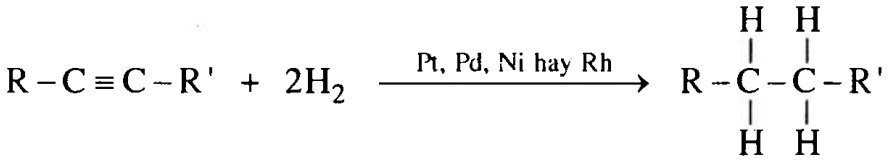
Etinylxiclohexan — 5-Xiclohexylpent-4-in-2-ol

3.21.3 Phản ứng cộng của ankin

Ở phần trên chúng ta đã đề cập đến một tính chất hóa học quan trọng của ankin, đó là tính axit của axetilen và các ankin đầu mạch. Sau đây, ta sẽ xem xét các phản ứng khác của ankin. Phần lớn các phản ứng của ankin tương tự anken, bởi vì hai loại hợp chất này đều có chứa liên kết π. Giống như liên kết π của anken, các liên kết π của ankin giầu electron nên dễ dàng tiếp nhận phản ứng cộng.

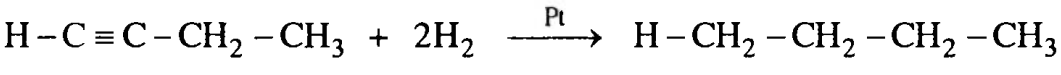
a) Hiđro hóa ankin

Với sự có mặt của chất xúc tác thích hợp, ankin có thể được hiđro hóa một phần hoặc hiđro hóa hoàn toàn. Các chất xúc tác platin, paladi, niken hay rođi thường được dùng trong phản ứng khử này.

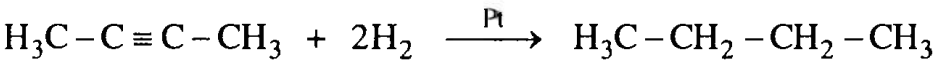


Ankin — Ankan

Thí dụ :

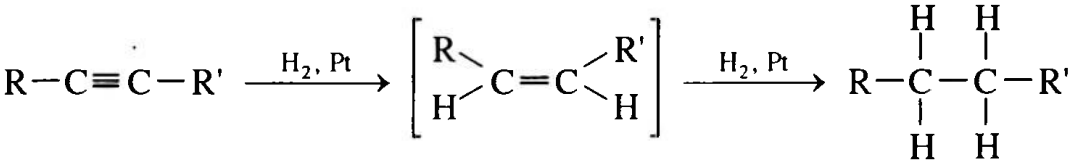


But-1-in — Butan (100%)



But-2-in — Butan (100%)

Phản ứng hiđro hóa xúc tác chạy theo hai bước, với anken là sản phẩm trung gian. Với chất xúc tác có hiệu lực như platin, paladi, niken hay rođi, ta không thể dừng phản ứng ở giai đoạn tạo anken.



b) Hiđro hóa đến *cis*- anken

Phản ứng hiđro hóa ankin có thể dừng lại ở giai đoạn tạo thành anken, nếu dùng xúc tác đã bị đầu độc (làm giảm bớt hoạt tính). Trong thực tế người ta dùng xúc tác Lindla (Lindlar, 1952), gồm bari sunfat tẩm paladi được đầu độc một phần bằng quinolin, khi đó sự hiđro hóa các ankin giữa mạch cho chủ yếu *cis* anken. Thí dụ 9-tricosin được chuyển thành *cis*-9-tricosen, một pheromon sinh dục của ruồi nhà.

Phản ứng này được dùng làm phương pháp thử hóa học đơn giản các ankin đầu mạch. Các ankin giữa mạch không phản ứng với Ag^+ và Cu^+ bởi vì chúng không có proton axetilenic. Việc thêm thuốc thử bạc (I) hay đồng (I) vào một dung dịch ankin giúp chúng ta nhận ra ankin là đầu mạch hay giữa mạch. Ankin đầu mạch tạo kết tủa, còn ankin giữa mạch thì không.

$$CH_3CH_2-C\equiv C-H + Ag^+ \text{ (hoặc } Cu^+) \longrightarrow CH_3CH_2-C\equiv C-Ag\downarrow \text{(hoặc Cu)} + H^+$$

Phép thử định tính này thường dùng $AgNO_3$ hay $CuNO_3$ trong dung dịch ancol hay phức amoniac của các ion Ag(I) và Cu(I) được điều chế bằng cách thêm một lượng nhỏ dung dịch amoniac trong nước vào dung dịch bạc nitrat hay đồng nitrat.

$$Ag^+NO_3^- + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+NO_3^-$$

$$Cu^+NO_3^- + 2NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_2^+NO_3^-$$

Phản ứng thử định tính còn có thể được dùng để tinh chế các ankin. Chẳng hạn khi ta có một hỗn hợp các đồng phân ankin đầu mạch và ankin giữa mạch, thêm phức amoniac của Ag(I) hay Cu(I), ankin đầu mạch kết tủa dưới dạng axetilua và được lọc để tách khỏi ankin giữa mạch.

$$R-CH_2-C\equiv C-H + Cu^+ \longrightarrow \underset{\text{Đồng axetilua}}{R-CH_2-C\equiv C-Cu\downarrow} + H^+$$

Thêm axit loãng sẽ thu được ankin đầu mạch từ axetilua của nó.

$$R-CH_2-C\equiv C-Cu + HCl \longrightarrow R-CH_2-C\equiv C-H + CuCl$$

Bởi vì bạc axetilua và đồng axetilua là những chất nucleophin không mạnh nên thường không được dùng trong phản ứng ankyl hóa và phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl.

Axetilua của các kim loại nặng ở trạng thái khô rất dễ nổ, vì vậy phải axit hóa khi hãy còn ướt. Trong khi các axetilua của kim loại kiềm và kiềm thổ dễ bị thủy phân bởi nước thì axetilua kim loại nặng chỉ bị thủy phân bởi axit.

c) Ankyl hóa ion axetilua

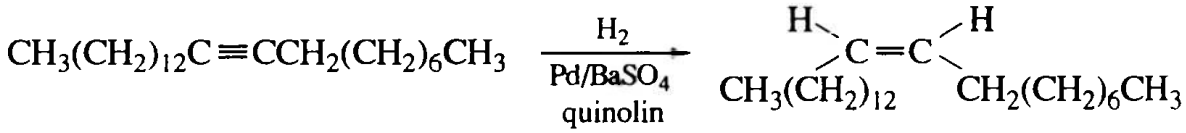
Ion axetilua là một chất nucleophin mạnh, do đó có thể dễ dàng tham gia phản ứng thế nucleophin cho axetilen thế :

$$R-C\equiv C:^- + R'-X \xrightarrow{S_N2} R-C\equiv C-R' + X^-$$

(R'–X phải là ankyl halogenua bậc một hay tosylat)

Muốn phản ứng cho hiệu suất tốt, chất phản ứng R' – X phải là bậc 1, không cản trở không gian.

$$\underset{\text{Natri axetilua}}{H-C\equiv C:^-Na^+} + \underset{n\text{-Butyl bromua}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-Br} \longrightarrow \underset{\text{Hex-1-in (75\%)}}{H-C\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3} + NaBr$$



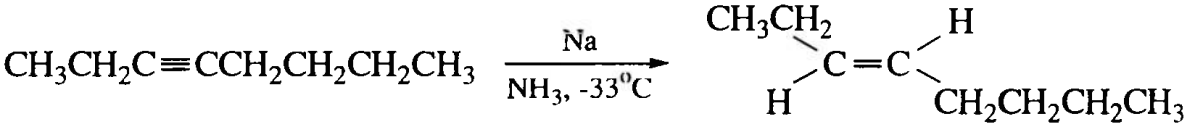
9-Tricosin

(9Z)-Tricosen
(84%)

Như vậy, về mặt hóa học lập thể, phản ứng khử ankin dùng xúc tác Lindla xảy ra ở bề mặt chất xúc tác theo kiểu cộng hợp *syn*.

c) Phản ứng khử ankin đến *trans*-anken

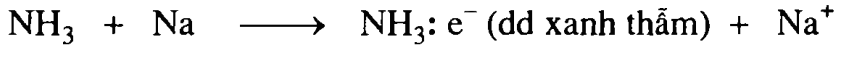
Ankin cũng có thể bị khử bằng natri trong amoniac lỏng. Khác với phản ứng hiđro hóa xúc tác, phản ứng này cho sản phẩm *trans*-anken. Thí dụ :



Oct-3-in

trans-Oct-3-en
(95%)

Amoniac (t_s -33°C) là chất khí ở nhiệt độ thường nhưng khi làm lạnh bình phản ứng bằng cách nhúng vào nước đá khô, nó hóa lỏng. Bởi vì natri hòa tan trong amoniac lỏng sẽ nhường electron làm cho dung dịch có màu xanh thẫm. Đó là các electron sonvat hóa, chính các electron này khử ankin.

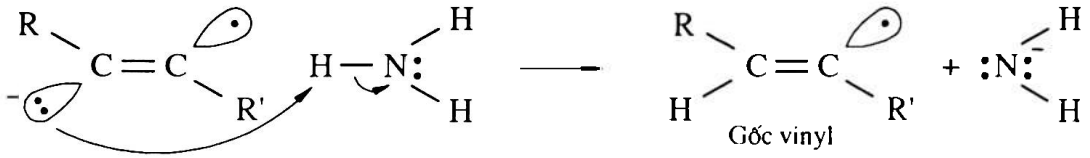


Electron sonvat hóa

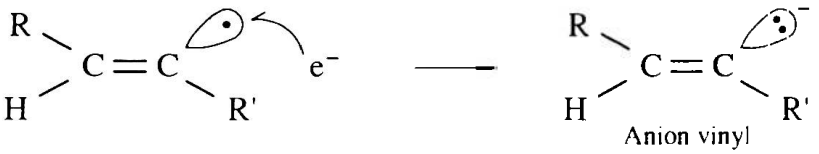
Electron sonvat hóa cộng vào liên kết ba, chuyển ankin thành anion gốc (vừa mang điện tích âm vừa mang electron độc thân). Anion này tách lấy một proton từ NH_3 để tạo ra gốc vinyl. Gốc *trans*-vinyl bền hơn, nhận một electron từ electron sonvat hóa để trở thành anion *trans*-vinyl. Anion này nhanh chóng proton hóa thành *trans*-anken.

Ankin

Anion gốc



Gốc vinyl



Anion vinyl

trans-anken

Ở đây phản ứng khử ankin bằng Na/NH_3 hình thành sản phẩm *trans* thuận lợi hơn, vì ở trạng thái trung gian (gốc *trans*-vinyl) các nhóm ankyl có thể phân bố cách xa nhau hơn trong trường hợp cấu hình *cis*, do đó bền vững hơn.

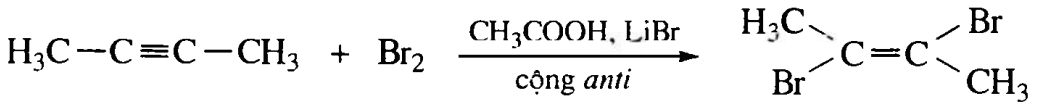
Trong cơ chế phản ứng trên, một kiểu mũi tên mới *hình lưỡi câu* đã được dùng. Mũi tên hình lưỡi câu biểu thị sự chuyển dịch của một eletron độc thân, chẳng hạn như sự cho ankin một electron độc thân của natri. Trái lại, một mũi tên cong bình thường được dùng để chỉ sự chuyển dịch của một cặp electron. Sự proton hóa của cacbanion chẳng hạn, được biểu thị bằng mũi tên bình thường.

3.21.4 Phản ứng cộng electrophin

Ankin tiếp nhận nhiều phản ứng cộng electrophin tương tự anken. Trong mục này chúng ta sẽ xem xét phản ứng cộng halogen, hiđro halogenua và nước.

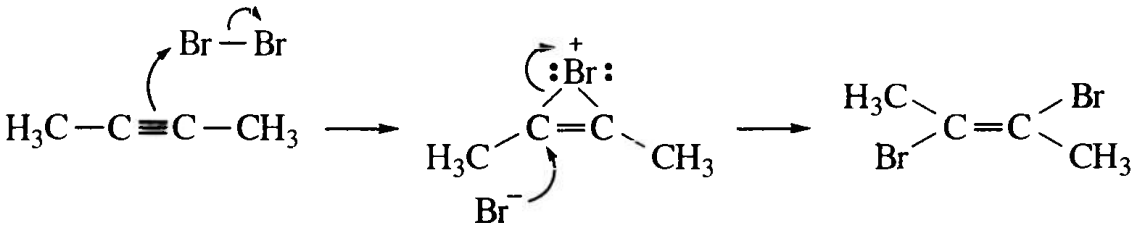
a) Cộng brom và clo

Cộng một mol Br_2 vào ankin sẽ tạo thành đibromanken. Phản ứng của but-2-in với 1 mol Br_2 diễn ra theo hướng đặc thù lập thể, sản phẩm chính tương ứng với sự *cộng hợp anti* của hai nguyên tử brom để hình thành ra *trans*-anken.



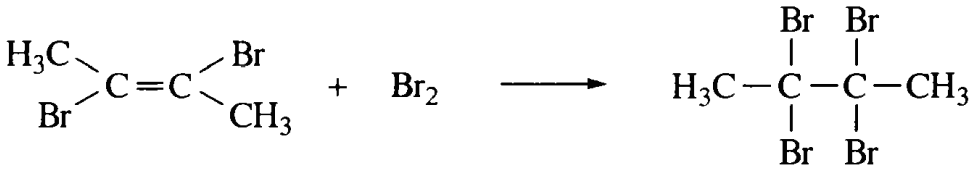
But-2-in *trans*-2,3-Đibrombut-2-en

Cơ chế phản ứng cộng brom vào ankin giống hệt cơ chế cộng vào anken, đi qua giai đoạn hình thành ion bromoni cầu trung gian.



Ion bromoni trung gian

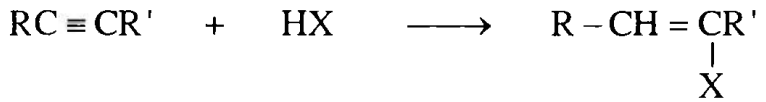
Cộng phân tử brom thứ hai cho tetrabromankan



2,2,3,3-Tetrabrombutan

b) Cộng hiđro halogenua

Hiđro halogenua cộng hợp vào ankin tạo thành ankenyl halogenua.



Ankin Hiđro halogenua Ankenyl halogenua

Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C\equiv CH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

Hex-1-in Hiđro bromua 2-Bromhex-1-en (60%)

Cơ chế của phản ứng này tương tự cơ chế cộng electrophin hiđro halogenua vào anken. Proton chuyển dịch đến liên kết ba và ưu tiên tạo cacbocation trung gian bền hơn trong giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Tiếp theo, cacbocation kết hợp với ion halogenua và hình thành ankenyl halogenua.

Dưới đây là cơ chế của phản ứng cộng hiđro bromua vào hex-1-in.

Bước 1 : Sự proton hóa của liên kết ba xảy ra một cách trực tiếp, dẫn tới cacbocation bền hơn trong số hai cation ankenyl có thể có.

$$CH_3(CH_2)_3C\equiv CH + H-Br \longrightarrow CH_3(CH_2)_3\overset{+}{C}=CH_2 + Br^-$$

Hex-1-in Hiđro bromua 1-Butyletenyl cation Ion bromua

$CH_3(CH_2)_3\overset{+}{C}=CH_2$ bị thế nhiều hơn và do đó bền hơn cacbocation $CH_3CH_2CH_2CH=\overset{+}{C}H$ và tạo thành nhanh hơn.

Bước 2 : Ion bromua kết hợp với cation ankenyl tạo thành 2-bromhex-1-en :

$$CH_3(CH_2)_3\overset{+}{C}=CH_2 + Br^- \longrightarrow CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

1-Butyletenyl cation 2-Bromhex-1-en

Cacbon mang điện tích dương của cation ankenyl ở vào trạng thái lai hóa sp có độ âm điện lớn hơn cacbon lai hóa sp^2, cation ankenyl kém bền hơn cation ankyl một chút.

$RCH_2-\overset{+}{C}HR'$ bền hơn $RCH=\overset{+}{C}R'$

Cation ankyl (điện tích dương trên cacbon sp^2) Cation ankenyl (điện tích dương trên cacbon sp)

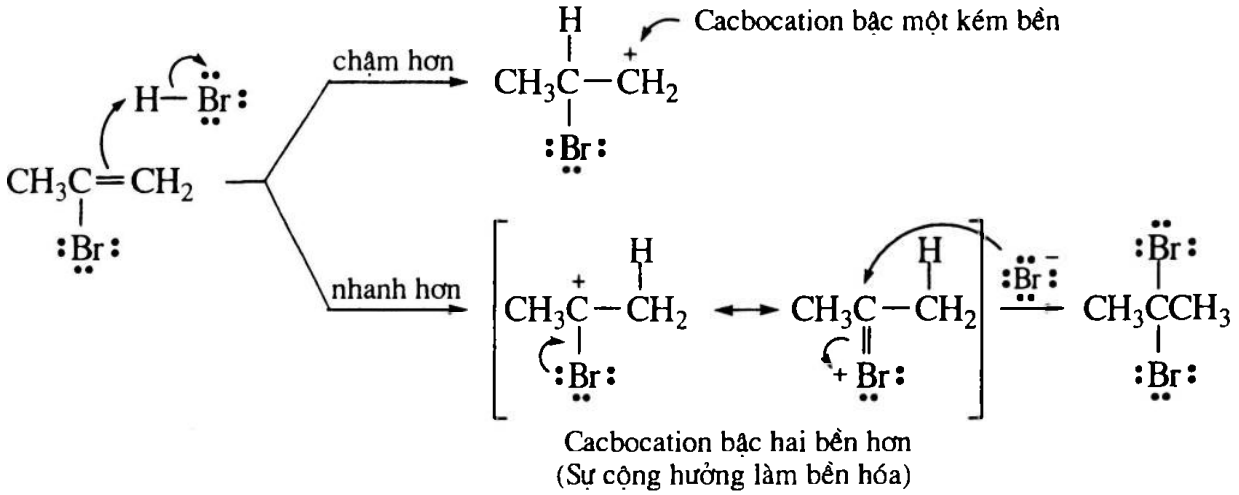
Tính kém bền tương đối của cation ankenyl cho ta thấy được rằng, tốc độ phản ứng cộng hợp hiđro halogenua vào ankin kém hơn một chút so với tốc độ cộng vào anken.

Khi có dư hiđro halogenua, hai phân tử hiđro halogenua cộng liên tiếp vào liên kết ba cacbon-cacbon để hình thành *gem*-đihalogenua.

$$RC\equiv CR' \xrightarrow{HX} RCH=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}R' \xrightarrow{HX} RCH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}}}R'$$

Ankin Ankenyl halogenua *gem*-Đihalogenua

Cơ chế phản ứng cộng hợp phân tử HBr thứ hai là như sau :



Cộng một mol HCl vào axetilen ta được cloeten (vinyl clorua), một monome quan trọng trong công nghiệp :

$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2 = CHCl$$

Etin (Axetilen) — Cloeten (Vinyl clorua)

Năm 1995, Hoa Kỳ sản xuất 15 tỷ pao (chừng 7 triệu tấn) vinyl clorua dùng làm monome trong sản xuất poli(vinyl clorua). Poli(vinyl clorua) giữ vai trò thống trị thị trường chất dẻo xây dựng. Hiện nay, khoảng 67% ống dẫn nước, ống cách điện cùng với 42% chất dẻo dùng trong xây dựng được sản xuất từ polivinyl clorua. Dưới đây là phản ứng tổng hợp poli(vinyl clorua).

$$n\,H_2C{=}CHCl \xrightarrow{\text{xúc tác}} \left(H_2C-\underset{Cl}{CH}\right)_n$$

Vinyl clorua — Poli(vinyl clorua) (PVC)

Đã có một thời, sự hiđro clo hóa axetilen là nguồn chính của vinyl clorua. Nhưng hiện nay giá thành của việc sản xuất axetilen tăng cao, do đó việc sản xuất vinyl clorua có thể dùng nguyên liệu etilen ưu thế hơn. Vậy bằng con đường nào có thể chuyển được etilen thành vinyl clorua?

$$CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_2 = CHCl$$

Etilen — Vinyl clorua

Lời giải cho vấn đề này là xử lý etilen bằng khí clo để tạo ra đicloetan. Khi đun nóng với sự có mặt của than gỗ hay một xúc tác nào khác, 1,2-đicloetan bị tách đi một phân tử HCl để chuyển thành vinyl clorua.

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow{t^o} CH_2 = CHCl + HCl$$

Etilen — 1,2 - Đicloetan — Vinyl clorua

Tuy nhiên, nếu sản xuất vinyl clorua bằng phương pháp này thì sản phẩm phụ HCl sẽ ăn mòn thiết bị phản ứng. Mặc dù vấn đề xử lý HCl là mới nhưng lời giải thì đã có từ hơn một thế kỷ trước. Năm 1868, Henri Đicơn (Henry Deacon) đã phát hiện ra rằng HCl có thể bị oxi hóa đến Cl_2 và H_2O bởi oxi không khí, khi cho hỗn hợp khí đi qua xúc tác đồng (II)

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2H_2O + 2Cl_2 \text{ (Phương pháp Đicơn)}$$

Phương pháp này đã được cải tiến bằng việc sử dụng kỹ thuật mới và ngày nay vinyl clorua đã được sản xuất bằng cách cho hỗn hợp khí etilen, hiđro clorua và không khí đi qua xúc tác đồng (II) clorua-kali clorua để tạo thành 1,2-đicloetan, rồi hợp chất trung gian này bị nhiệt phân thành vinyl clorua và HCl. Đến lượt mình, HCl được quay vòng lại vào hỗn hợp phản ứng. Quy trình này gồm ba phản ứng liên tiếp nhau và một phản ứng tổng cộng.

$$4HCl + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$$

$$2CH_2=CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow 2ClCH_2CH_2Cl$$

$$2ClCH_2CH_2Cl \longrightarrow 2CH_2=CHCl + 2HCl$$

$$2CH_2=CH_2 + 2HCl + O_2 \longrightarrow 2CH_2=CHCl + 2H_2O$$

c) Cộng nước

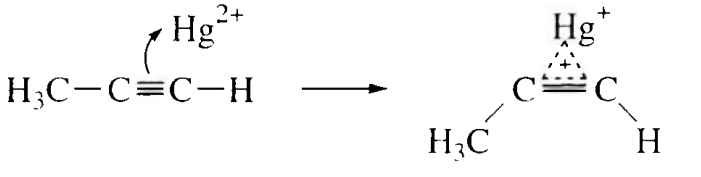
Phản ứng cộng nước vào ankin diễn ra khi có mặt của axit sunfuric và muối Hg (II) làm xúc tác. Muối Hg (II) thường được dùng ở đây là thủy ngân (II) sunfat hay thủy ngân (II) axetat. Đối với các ankin đầu mạch, phản ứng cộng nước tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Kết quả là sản phẩm trung gian enol tạo thành ở trong một cân bằng với xeton và sản phẩm của phản ứng là một xeton (trong trường hợp axetilen, sản phẩm là anđehit).

$$CH_3C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_3C(OH)=CH_2 \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-CH_3$$

Propin — Prop-1-en-2-ol (enol) — Propanon (axeton)

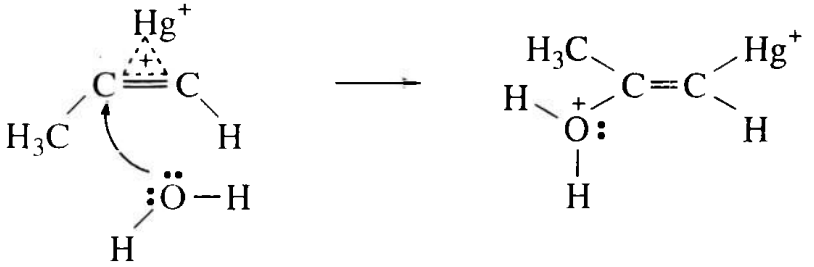
Cơ chế của phản ứng là như sau : mới đầu Hg^{2+} tạo ion mecurini cầu trung gian với ankin tương tự như trong phản ứng giữa thủy ngân (II) axetat và anken. Tiếp theo là phản ứng của ion mecurini trung gian với nước cho enol cơ thủy ngân. Cũng cần chú ý rằng phản ứng cộng tuân theo quy tắc Maccopnhicop : chất electrophin Hg^{2+}, cộng vào cacbon được thế ít hơn, và chất nucleophin H_2O, cộng vào cacbon được thế nhiều hơn. Cụ thể :

Bước 1 : Sự tấn công của Hg^{2+} vào liên kết ba cacbon - cacbon tạo ion mecurini cầu trung gian

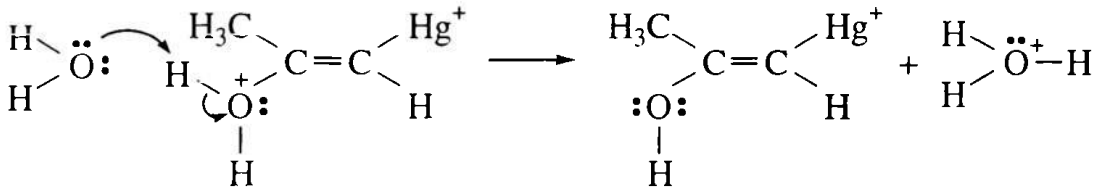


Ion mecurini trung gian

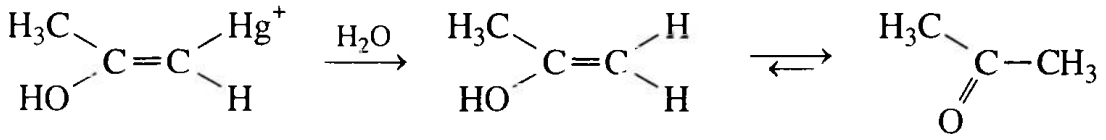
Bước 2 : Sự tấn công tiếp theo của nước vào ion mecurini cầu trung gian từ phía đối diện với cầu :



Bước 3 : Proton được tách đi với dung môi



Bước 4 : Liên kết cacbon-thủy ngân bị nước phá vỡ và tiếp theo là tautome hóa xeto-enol.



d) Cộng axit axetic. Sự tạo thành vinyl este

Với sự có mặt của axit sunfuric và muối thủy ngân (II) làm xúc tác, axit cacboxylic cộng vào ankin tạo thành vinyl este. Có lẽ thí dụ quan trọng nhất của phản ứng giữa axetilen và axit axetic là sự tạo thành este với tên thường gọi là vinyl axetat.

$$HC\equiv CH + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH=CH_2$$

Sản lượng hàng năm của vinyl axetat, một monome dùng sản xuất poli(vinyl axetat) ở Hoa Kỳ năm 1995, là 2,9 tỷ pao (1.300.000 tấn). Poli(vinyl axetat) được dùng làm chất kết dính trong công nghiệp xây dựng và bao gói trong công nghiệp sơn và che phủ.

Cho đến 1967, ở Hoa Kỳ vinyl axetat chủ yếu được sản xuất bằng cách cộng axit axetic vào axetilen với sự có mặt của chất xúc tác axit sunfuric-thủy ngân (II) sunfat. Khi giá axetilen tăng cao, người ta chuyển sang dùng etilen làm nguyên liệu đầu để sản xuất vinyl axetat theo quy trình Wacker (cải tiến quy trình Wacker - Chemie, 1959).

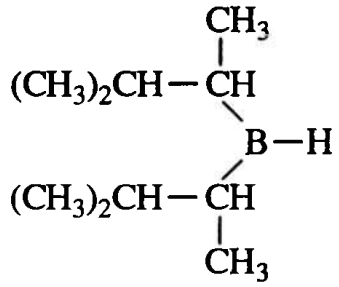
$$2H_2C=CH_2 + 2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} 2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH=CH_2 + 2H_2O$$

Etilen Axit axetic Vinyl axetat

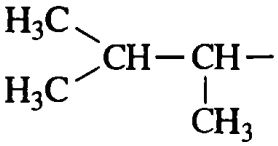
e) Hiđro bo hóa

Hiđro bo hóa ankin xảy ra tương tự như hiđro bo hóa anken. Nhưng để phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo vinyl boran (tức là chỉ cộng hợp một phân tử boran) người ta phải

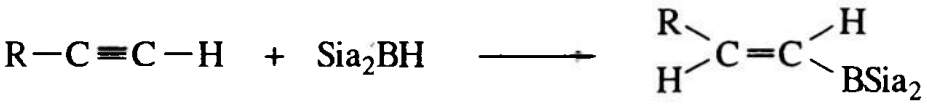
thay BH_3 bằng dẫn xuất với các gốc hiđrocacbon có kích thước lớn. Một trong những dẫn xuất được dùng rộng rãi nhất là đisiamyl boran, Sia_2BH được điều chế bằng cách chế hóa boran với hai đương lượng 2-metylbut-2-en. Trong trường hợp ankin đầu mạch, nguyên tử bo liên kết với nguyên tử cacbon.



đi-*sec*-isoamylboran
Sia_2BH

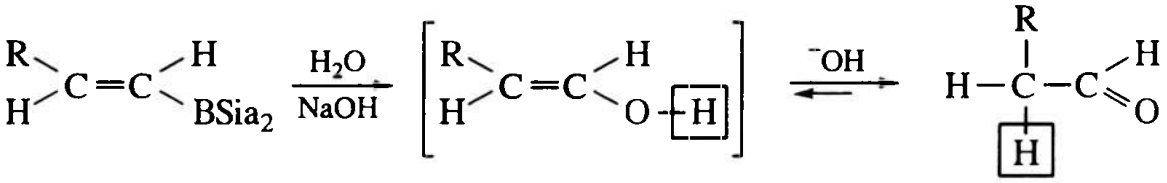
Sia = 

"Siamyl" hoặc "*sec*-isoamyl"



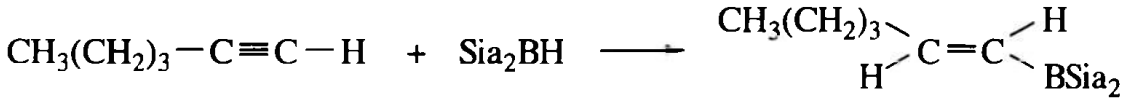
Ankin Đisiamyl boran Vinyl boran

Oxi hóa vinyl boran (dùng H_2O_2/NaOH) cho vinyl ancol (enol), theo hướng cộng ngược với quy tắc Maccopnhicop. Enol này nhanh chóng tautome hóa thành dạng cacbonyl (xeto) bền vững hơn. Với ankin đầu mạch, sản phẩm phản ứng là anđehit. Đây là một phương pháp tốt để chuyển ankin đầu mạch thành anđehit.

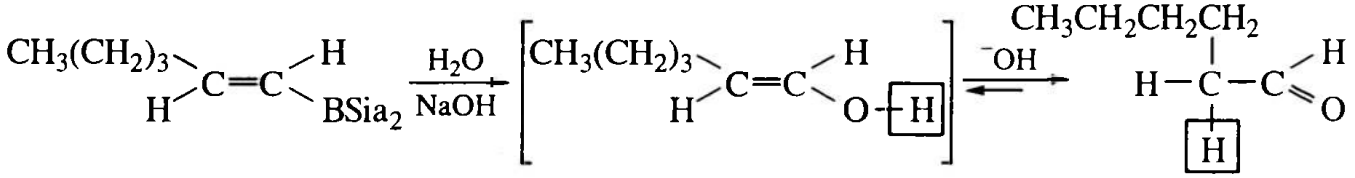


Vinyl boran Dạng enol kém bền Anđehit

Hiđro bo hóa hex-1-in chẳng hạn, ta sẽ nhận được hexanal.



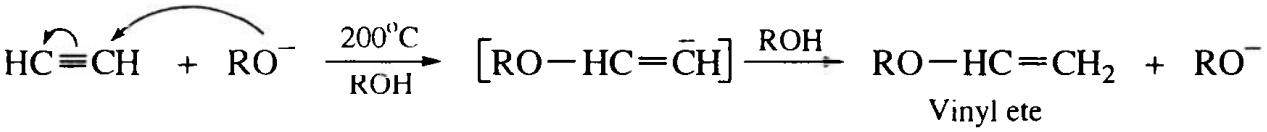
Hex-1-in Vinyl boran



Vinyl boran enol Hexanal (65%)

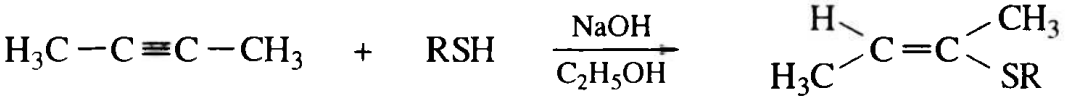
3.21.5 Phản ứng cộng nucleophin

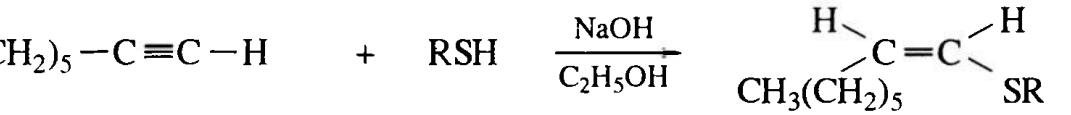
Nguyên tử cacbon lai hóa sp trong ankin có độ âm điện lớn hơn cacbon lai hóa sp^2 trong anken. Vì vậy, khác với anken, ở ankin có phản ứng cộng của một số tác nhân nucleophin. Axetilen trong điều kiện khắc nghiệt phản ứng với ancolat kim loại kiềm trong môi trường ancol tạo ra vinyl ete.



Vinyl ete

Tương tự như vậy, ion thiolat cộng vào ankin tạo thành vinyl thioete

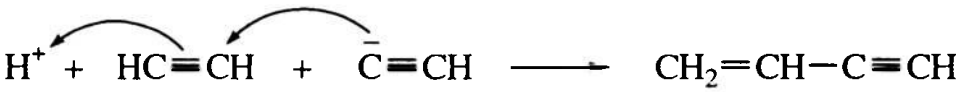




3.21.6 Phản ứng oligome hóa

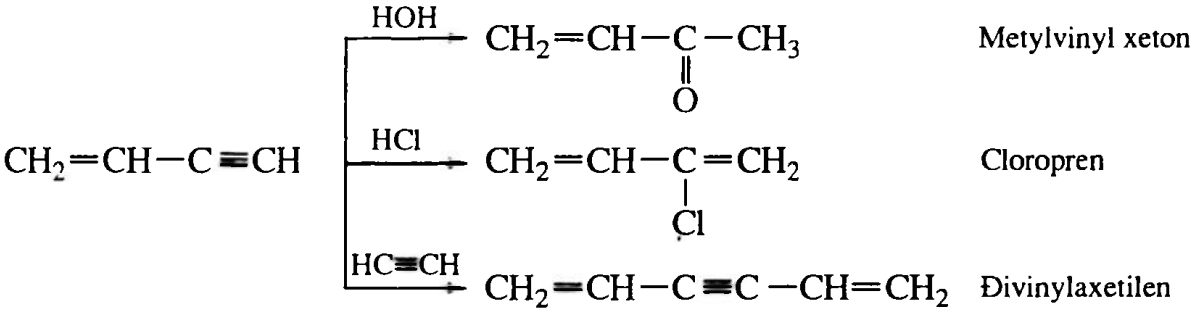
Khái niệm *oligome* hóa được dùng để chỉ sự trùng hợp của một số ít (1, 2, 3, 4, v.v...) phân tử lại với nhau.

Vinylaxetilen, sản phẩm đime hóa của axetilen, có thể được điều chế bằng cách dẫn axetilen đi qua dung dịch đồng (I) clorua ở 55 đến 65°C.



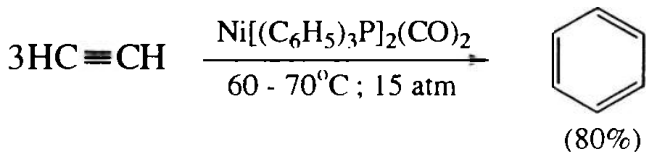
Vinylaxetilen

Từ vinylaxetilen ta có thể điều chế ra metyl vinyl xeton và cloropren. Khi hình thành vinylaxetilen có sinh ra sản phẩm phụ là đivinylaxetilen. Cả vinylaxetilen và đivinylaxetilen đều **là chất dễ nổ**.



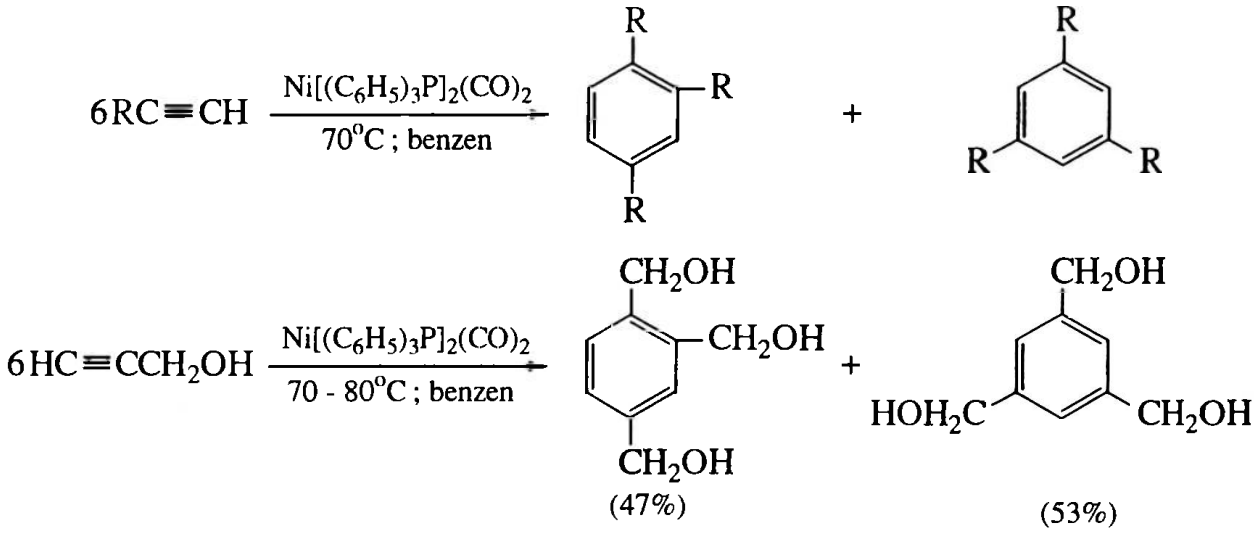
Phản ứng oligome hóa axetilen cũng có thể thực hiện dưới tác dụng của nhiệt, bằng cách dẫn axetilen đi qua các ống nung đỏ. Khi đó axetilen bị trime hóa và đóng vòng thành benzen (Berthelo, 1860). Tuy nhiên, với sự có mặt của phức các kim loại chuyển tiếp, sự xiclooligome hóa được thực hiện trong các điều kiện êm dịu, ở 20 – 100°C.

Tuỳ thuộc vào bản chất của chất xúc tác, sản phẩm chính có thể là hoặc trime (các dẫn xuất của benzen), hoặc tetrame (các dẫn xuất xicloocta-1,3,5,7-tetraen). Các phức $Ni[(C_6H_5)_3P]_2(CO)_2$; $C_5H_5Co(CO)_2$; $C_5H_5Rh(CO)_2$, xúc tác cho phản ứng trime hóa các ankin thành benzen và các dẫn xuất (V. Reppe, 1948).

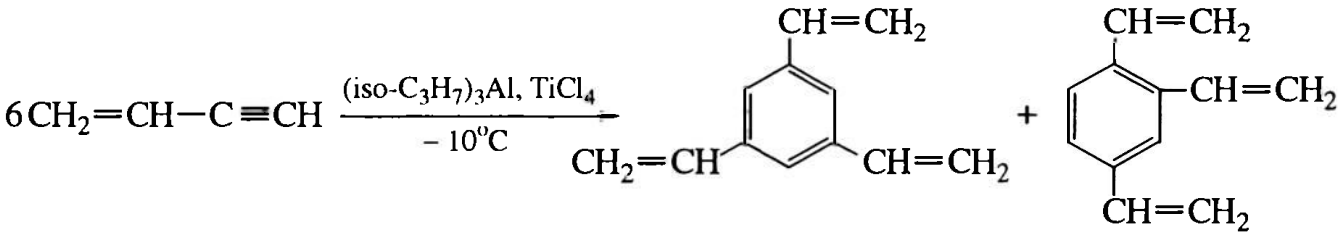


(80%)

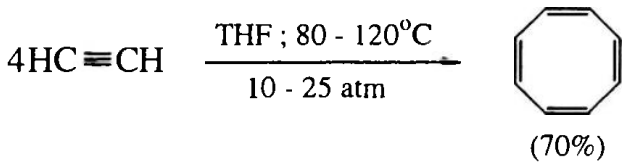
Ở các điều kiện này, các đồng đẳng của axetilen và dẫn xuất của axetilen cũng cho phản ứng trime hóa.



Xúc tác Ziglơ - Natta cũng có thể được dùng cho phản ứng xiclotrime hóa.

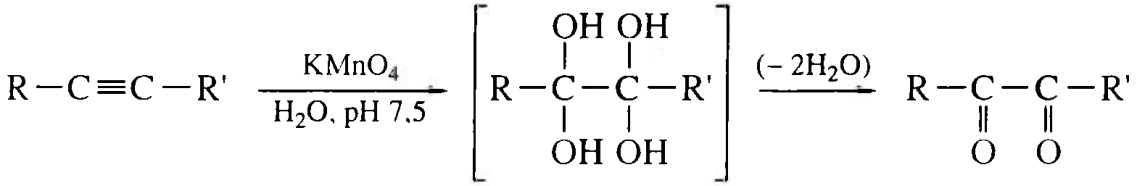


Xúc tác thích hợp cho phản ứng xiclotetrame hóa axetilen là phức của Ni (II). Thí dụ điều chế xicloocta-1,3,5,7-tetraen bằng cách đun axetilen trong tetrahiđrofuran hoặc đioxan, ở 80 – 120°C và 10 – 25 atm.



3.21.7 Phản ứng oxi hóa

Tương tự anken, các ankin ở điều kiện êm dịu có thể bị kali pemanganat oxi hóa đến điol, rồi điol này bị tách đi hai phân tử nước cho đixeton.



Nếu hỗn hợp phản ứng được đun nóng hoặc có môi trường kiềm mạnh thì bị cắt mạch ở chỗ có liên kết ba. Sản phẩm mới đầu là những muối của axit cacboxylic, rồi được chuyển thành axit tự do khi thêm axit loãng.

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[H_2O,\ t^o]{KMnO_4,\ KOH} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + {}^-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' \xrightarrow{HCl}$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

Thí dụ khi chế hóa pent-2-in với dung dịch loãng của kali pemanganat trung tính, sản phẩm phản ứng sẽ là pentan-2,3-đion.

$$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ pH\ 7,5]{KMnO_4} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$$

Pent-2-in — Pentan-2,3-đion (90%)

Ở điều kiện mạnh hơn, kali pemanganat cắt mạch ở liên kết ba, cho các ion axetat và propionat. Axit hóa tiếp theo, các anion này chuyển thành axit axetic và axit propionic.

$$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ t^o]{KMnO_4,\ KOH} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + {}^-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3 \rightarrow$$

Pent-2-in — Axetat — Propionat

$$\xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$$

Axit axetic — Axit propionic

Tương tự như vậy, các ankin đầu mạch sẽ cho axit cacboxylic và CO_2.

$$CH_3(CH_2)_3-C\equiv C-H \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ KMnO_4,\ KOH,\ H_2O} CH_3(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + CO_2\uparrow$$

Hex-1-in — Axit pentanoic

Ozon phân ankin rồi thuỷ phân tiếp theo ta sẽ nhận được các sản phẩm tương tự như sự oxi hóa cắt mạch bằng kali pemanganat.

$$CH_3(CH_2)_3-C\equiv C-H \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ O_3} CH_3(CH_2)_3COOH + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

Hex-1-in — Axit pentanoic (51%) — Axit cacbonic

Phản ứng oxi hóa cắt mạch bằng $KMnO_4$ cũng như phản ứng ozon phân thường được dùng để xác định vị trí của liên kết ba trong mạch cacbon. Thí dụ về việc chứng minh cấu tạo của một axit thiên nhiên được phân lập từ lá của một loài cây nhiệt đới vùng Trung Mỹ, có công thức phân tử $C_{18}H_{32}O_2$, người ta thu được axit laurinic và axit ađipic. Từ đó suy ra hợp chất có công thức phân tử $C_{18}H_{32}O_2$ là axit octađex-6-inoic.

$$CH_3(CH_2)_{10}C\equiv C(CH_2)_4COOH \xrightarrow[H_2O,\ t^o]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_{10}COOH + HOOC(CH_2)_4COOH$$

Axit laurinic — Axit ađipic

Ngoài các phản ứng giữ nguyên mạch và cắt mạch cacbon người ta còn biết đến phản ứng oxi hóa nối mạch của các ank-1-in được xúc tác bởi muối đồng (phản ứng Glazer - Eglin). Năm 1870, Glazer phát hiện thấy rằng huyền phù của đồng (I) axetilua trong ancol bị oxi hóa bởi oxi không khí tạo thành 1,3-điin.

$$C_6H_5C\equiv CH + Cu_2Cl_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{NH_3} C_6H_5C\equiv CCu \xrightarrow[C_2H_5OH]{O_2}$$

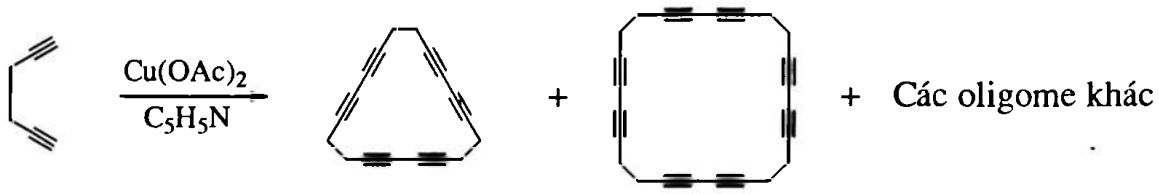
$$C_6H_5C\equiv C-C\equiv CC_6H_5$$

(90%)

$$HOOC-C\equiv C-Cu + Cu_2Cl_2 + O_2 \xrightarrow{K_3Fe(CN)_6} HOOC-C\equiv C-C\equiv C-COOH$$

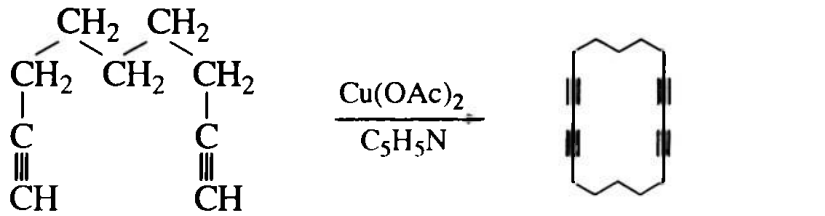
(60%)

Năm 1959, Eglin cải tiến phương pháp oxi hóa ank-1-in bằng cách dùng xúc tác đồng (II) axetat trong piriđin ở 60 – 70°C. Phương pháp Eglin có ý nghĩa đặc biệt trong tổng hợp những poliin vòng lớn từ các α, ω-điin. Dưới đây là thí dụ về tổng hợp hai xiclopoliin bằng phản ứng ngưng tụ oxi hóa hexa-1,5-điin :



(6 - 10%) (6%)

Một poliin là sản phẩm của sự xiclotrime hóa, còn poliin thứ hai là sản phẩm xiclotetrame hóa của chất đầu hexa-1,5-điin. Cũng với điều kiện phản ứng như vậy, từ nona-1,8-điin, người ta đã nhận được đime của nó là xiclooctađeca-1,3,10,12-tetrain cùng với trime, tetrame và pentame.



Nona-1,8-điin Xiclooctađeca-1,3,10,12-tetrain

(10%)

3.22 Phương pháp điều chế

3.22.1 Axetilen

Axetilen là ankin đơn giản nhất nhưng quan trọng nhất. Lần đầu tiên nó được điều chế bởi Vuêlơ (Whöler, 1862) bằng phản ứng thuỷ phân canxi cacbua. Canxi cacbua được sản xuất bằng cách nung vôi sống và than cốc trong lò điện.

$$\underset{\text{Canxi oxit (vôi sống)}}{CaO} + \underset{\text{Than cốc}}{3C} \xrightarrow{1800-2100^{\circ}C} \underset{\text{Canxi cacbua}}{CaC_2} + CO$$

Canxi cacbua tác dụng với nước tạo axetilen.

$$\underset{\text{Canxi cacbua}}{Ca^{2+}[:C\equiv C:]^{2-}} + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{Axetilen}}{HC\equiv CH}$$

Nhưng từ giữa thế kỷ 20, người ta đã lựa chọn những phương pháp thuận lợi hơn để sản xuất axetilen nhằm thay thế phương pháp đi từ canxi cacbua tốn nhiều điện năng và thải ra các chất độc hại, gây ô nhiễm môi trường. Trong số những phương pháp đó, đầu tiên phải kể đến tổng hợp axetilen từ khí thiên nhiên. Đây là một quá trình đơn giản vì khí thiên nhiên gồm chủ yếu metan có thể chuyển thành axetilen khi đốt nóng rất nhanh.

$$\underset{\text{Metan}}{CH_4} \xrightarrow[0{,}01\text{ giây}]{1500^{\circ}C} \underset{\text{Axetilen}}{H-C\equiv C-H} + 3H_2$$

Tiếp theo là phương pháp tổng hợp axetilen bằng cách nhiệt đehiđro hóa etilen.

$$\underset{\text{Etilen}}{CH_2=CH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Axetilen}}{HC\equiv CH} + H_2$$

Vị trí cân bằng ưu tiên chuyển dịch về phía etilen khi ở nhiệt độ thấp, nhưng ở trên 1150°C lại chuyển dịch về phía tạo thành axetilen. Thực vậy, ở nhiệt độ rất cao, hầu hết các hiđrocacbon, kể cả metan đều chuyển hóa thành axetilen.

3.22.2 Điều chế các đồng đẳng của axetilen

Có hai phương pháp chính : ankyl hóa ion axetilua và đehiđrohalogen hóa hợp chất đihalogen.

a) Ankyl hóa ion axetilua

Ion axetilua là một bazơ mạnh và tác nhân nucleophin mạnh. Nó có thể thế chỗ của ion halogenua hay ion tosylat của phân tử phản ứng để hình thành một axetilen thế.

$$R-C\equiv C:^{-} + R'-X \xrightarrow{S_N2} R-C\equiv C-R' + X^{-}$$

(R' - X là một ankyl halogenua bậc 1 hoặc tosylat).

Đây là một phản ứng S_N2 điển hình, nó cho hiệu suất tốt khi ankyl halogenua là bậc 1 và không có nhóm thế có thể tích lớn, che chắn trung tâm phản ứng. Thí dụ :

$$HC\equiv C^{-}Na^{+} + CH_3(CH_2)_3Br \xrightarrow[-NaBr]{HMPTA^{*}),\ 25^{\circ}C} \underset{\text{Butylaxetilen (75\%)}}{HC\equiv C(CH_2)_3CH_3} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[2.\ CH_3(CH_2)_3Br,\ THF,\ 21^{\circ}C]{1.\ NaNH_2} \underset{(76\%)}{CH_3(CH_2)_3C\equiv C(CH_2)_3CH_3} + NaBr$$

---

*) *Hexametylphotphotriamit (HMPTA)*

b) Đehiđrohalogen hóa các hợp chất *vic*-đihalogen và *gem*-đihalogen

Phản ứng tách hai phân tử hiđro halogenua từ các hợp chất *vic*-đihalogen là phương pháp phổ biến tạo hiđrocacbon có liên kết ba cacbon - cacbon. Hợp chất đầu *vic*-đihalogen được điều chế bằng cách cộng clo hay brom vào anken ; toàn bộ quá trình halogen hóa - đehiđrohalogen hoá là phương pháp hai giai đoạn chuyển hóa anken thành ankin.

$$C_6H_5CH=CHC_6H_5 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} C_6H_5\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}C_6H_5 \xrightarrow[\text{Trietylenglicol, } 290^oC]{2KOH}$$

$$\longrightarrow \underset{(88\%)}{C_6H_5C\equiv CC_6H_5} + 2KBr + 2H_2O$$

Để tổng hợp các ankin đầu mạch, ta có thể dùng natri amiđua trong NH_3 lỏng hoặc tốt hơn cả có thể cải tiến phương pháp đehiđrohalogen hóa 1,2-đihalogenankan bằng cách dùng KOH trong hexan-2,5-điol với sự có mặt của xúc tác chuyển pha.

$$RCHBr-CH_2Br \xrightarrow[\text{hexan-2,5-diol}]{KOH,\ NH_4^+Cl^-} RC\equiv CH \quad (80-85\%)$$

Đehiđrohalogen hóa các *gem*-đihalogen cũng là một phương pháp thuận lợi để tổng hợp các đồng đẳng của axetilen. Hợp chất *gem*-đihalogen có thể nhận được với hiệu suất cao khi cho xeton hoặc anđehit tác dụng với photpho pentaclorua, tiếp theo là dùng natri amiđua trong hỗn hợp amoniac lỏng và ete để tách hiđro halogenua. Thí dụ :

$$R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2R'' \xrightarrow[\text{Benzen}]{PCl_5,\ C_5H_5N} R'CCl_2CH_2R'' \xrightarrow[\text{Amoniac lỏng - ete}]{2NaNH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{(50-75\%)}{R'-C\equiv C-R''} + 2NaCl + 2NH_3$$

Nếu đi từ chất đầu là một anđehit ta sẽ nhận được sản phẩm là một ankin đầu mạch.

3.23 Giới thiệu một số ankin tiêu biểu

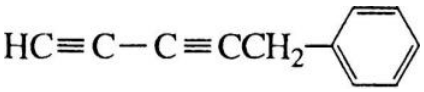
• **Axetilen**, một trong những hợp chất hữu cơ rẻ nhất, được sản xuất từ than đá, hoặc từ metan của khí thiên nhiên. Là chất khí không màu, có mùi ete. Nó ít tan trong nước, nhưng tan tốt trong axeton (ở áp suất 12 atm, một thể tích axeton hòa tan 300 thể tích axetilen). Với không khí, axetilen tạo hỗn hợp nổ. Khi axetilen cháy trong oxi tinh khiết, nhiệt độ ngọn lửa có thể đạt tới 3000°C. Vì vậy, axetilen được dùng để hàn và cắt kim loại ; ngoài ra nó còn được dùng làm nguyên liệu để tổng hợp nhiều hợp chất hữu cơ trung gian và monome.

• **Vinylaxetilen** (but-1-en-3-in) là một chất khí, t_s = 5°C. Nó được điều chế bằng cách đime hóa axetilen. Cộng hiđro clorua, nó được chuyển thành cloropren (2-clobuta-1,3-đien), polime hóa hợp chất này ta nhận được loại cao su bền trong dầu. Khi hiđrat hóa vinylaxetilen, ta nhận được một hợp chất quý là metyl vinyl xeton (but-1-en-3-on), còn khi hiđro hóa không hoàn toàn sẽ dẫn tới buta-1,3-đien.

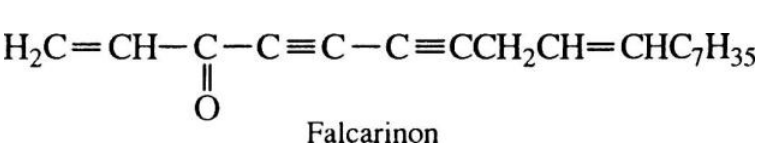
3.24 Hoạt tính sinh học của một số ankin

Các hợp chất có chứa liên kết ba cacbon - cacbon cũng được tìm thấy trong thiên nhiên. Hầu hết đều được phân lập từ cây cỏ và trong phân tử của chúng, bên cạnh một hay nhiều liên kết ba còn có các nhóm chức khác nữa.

Nhiều ankin tìm thấy trong thiên nhiên có hoạt tính sinh học. Có một số poliaxetilen phân lập từ nguồn thực vật được dùng làm thực phẩm hay làm chất thơm. Thí dụ norcapillen có trong cây ngải dấm và falcarinon được phát hiện trong cây *carum* họ hoa tán, trong hướng dương và *atiso Jerusalem*.

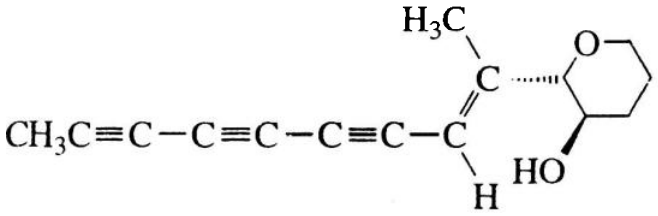


Norcapillen

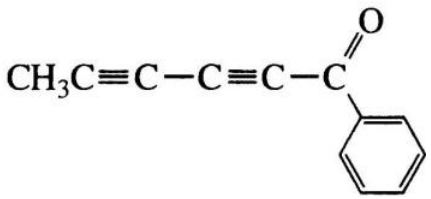


Falcarinon

Hiện nay người ta cũng chưa biết rõ vai trò của liên kết ba trong mùi thơm của thực phẩm. Những chất poliaxetilen khác đều có độc tính. Thí dụ chất ichthyotherol có trong dịch chiết của một loài cây được người bản xứ ở lưu vực hạ Amazon dùng tẩm tên độc. Chất này có tác dụng gây co giật ở động vật có vú.



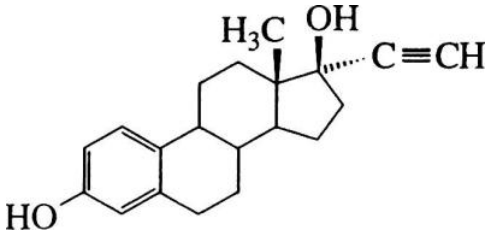
Ichthyotherol



Capillin

Một số poliaxetilen lại có ích, thí dụ ankinyl xeton như capillin chẳng hạn có tác dụng chống nấm da.

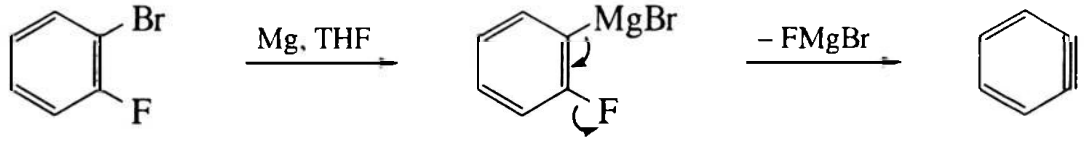
Người ta cũng gặp một số hợp chất axetilen có hoạt tính giống như hocmon (nội tiết tố) của người, như chất 17-etinylestradiol chẳng hạn, được dùng làm thuốc kiểm soát sinh đẻ theo kế hoạch. Nó được dùng làm thuốc tránh thai thay thế cho hocmon có trong thiên nhiên, bởi vì nó có hiệu lực hơn trong ngừa thai và do đó có thể dùng với liều nhỏ hơn.



17-Etinylestradiol

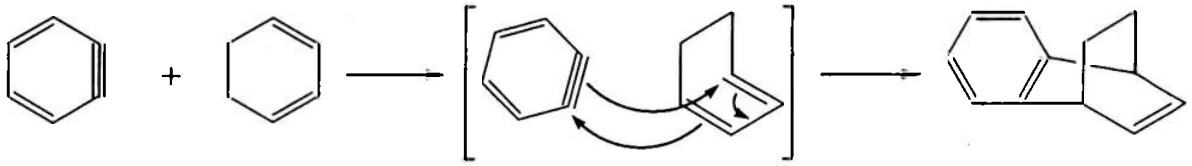
• **1,2-Đehiđrobenzen (benzyn)** được hình thành như là một hợp chất trung gian trong một số phản ứng ở các dẫn xuất của benzen. Tuy người ta chưa phân lập được đehiđrobenzen, nhưng sự xuất hiện của nó có thể được chứng minh nhờ một số chuyển hóa. Thí dụ, khi cho *o*-bromflobenzen tác dụng với magie và với sự có mặt của một đien

hoạt động như xiclohexa-1,3-đien chẳng hạn thì sản phẩm trung gian benzyn có thể được "bắt lấy".



o-Bromflobenzen *o*-Flophenyl magie bromua Benzyn

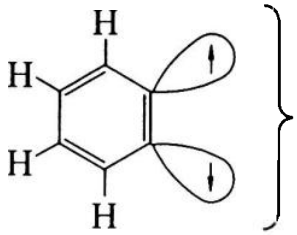
Do có sức căng Bayơ, benzyn là một đienophin khá tốt và khi có mặt của đien liên hợp sẽ xảy ra phản ứng cộng hợp đóng vòng Đinxơ - Anđơ.



Benzyn Xiclohexa-1,3-đien 5,6-Benzobixiclo[2,2,2] octa-2,5-đien (46%)

Ngoài phương pháp chứng minh sự xuất hiện của benzyn bằng cách "bắt lấy" như trên, người ta còn dùng cả phương pháp quang phổ nữa.

Hiện nay người ta cho rằng đehiđrobenzen có cấu trúc như sau :



Độ xen phủ của các obitan này trong benzyn thì nhỏ hơn trong liên kết ba của ankin

Các obitan sp^2 trong mặt phẳng của vòng trong benzyn không hoàn toàn thẳng hàng để xen phủ tốt, do đó liên kết π rất yếu.

TÓM TẮT VỀ HOÁ HỌC ĐIEN

ĐIỀU CHẾ

1. Đehiđrat hóa điol

$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O}$

2. Đehiđro hóa (công nghiệp)

Ankan

$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{-2H_2}$

Anken

$H_2C=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{-H_2}$

3. Đehiđrohalogen hóa

Đihalogen

$CH_3CHXCH_2CH_2X \xrightarrow{KOH/ancol}$

Alyl halogenua

$H_2C=CHCHXCH_3 \xrightarrow{KOH/ancol}$

$H_2C=CHCH=CH_2$

Đien

TÍNH CHẤT

1. Cộng hiđro

$\xrightarrow{2H_2}$ Butan

2. Cộng cực (Polar Additions)

$\xrightarrow{Cl_2}$ 1,2- + 1,4-Điclobuten

$\xrightarrow{2Cl_2}$ 1,2,3,4-Tetraclobutan

$\xrightarrow{HI}$ 3-Iođo- + 1-Iođobuten

$\xrightarrow[Nu]{E\ hoặc}$ $+CH_2CH=CHCH_2+_n$ monome hoặc polime

3. Cộng gốc tự do

$\xrightarrow{BrCCl_3}$ Các sản phẩm cộng 1,2- và 1,4-

$\xrightarrow{R^\bullet}$ $+CH_2CH=CHCH_2+_n$ polime

4. Phản ứng Diels - Alder

$\xrightarrow{H_2C=CH_2}$ Xiclohexen

TÓM TẮT VỀ HOÁ HỌC ANKIN

ĐIỀU CHẾ

1. Trong công nghiệp

$2CH_4 \xrightarrow[-3H_2]{O_2} HC\equiv CH$

2. Trong phòng thí nghiệm

$CaC_2 + H_2O \longrightarrow HC\equiv CH$

a) Tạo liên kết ba

Đehiđrohalogen hóa

$RCHXCH_2X$, $RCH_2CHX_2 \xrightarrow{KNH_2} R-C\equiv CH$

b) Ankyl hóa axetilen

$HC\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} HC\equiv CNa \xrightarrow{RX}$

$HC\equiv CH \xrightarrow{RMgX} HC\equiv CMgX \xrightarrow{RX}$

TÍNH CHẤT

1. Phản ứng cộng

$HC\equiv CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2Cl} H_2C=CH-C\equiv CH$

$\xrightarrow[Pb)]{H_2/Pt\ (Pb)} RCH=CH_2$ *(syn)*

$\xrightarrow{Na,\ NH_3} RCH=CH_2$ *(anti)*

$\xrightarrow{HX} RCX=CH_2 \xrightarrow{HX} RCX_2CH_3$

$\xrightarrow{HOH\ (Hg^{2+},\ H^+)} R-CO-CH_3$

$\xrightarrow{X_2} RCX=CHX \xrightarrow{X_2} RCX_2-CHX_2$

$\xrightarrow{R_2'BH} RCH=CHBR_2' \xrightarrow{HOAc} RCH=CH_2$

$\xrightarrow{H_2O_2} RCH_2CH=O$

2. Thế hiđro axit

$\xrightarrow{NaNH_2} RC\equiv CNa$

$\xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} RC\equiv CAg$

$\xrightarrow{R'MgX} RC\equiv CMgX + R'H$

Chương 4

HIĐROCACBON THƠM (AREN)

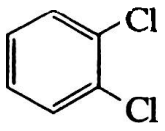
A. BENZEN

Hiđrocacbon thơm đầu tiên là benzen đã được Faraday tách ra từ chất lỏng dùng để thắp sáng (năm 1825). Ông đã xác lập công thức thực nghiệm là C_nH_n. Năm 1833 Micherlik đã tổng hợp được benzen tinh khiết từ natri benzoat nóng chảy với NaOH và xác nhận công thức phân tử của benzen là C_6H_6.

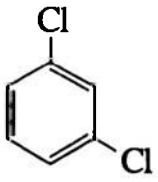
4.1 Công thức cấu trúc của benzen. Công thức Kekule

Năm 1866 Kekule đề nghị công thức vòng sáu cạnh của benzen là xiclohexa-1,3,5-trien.

Trong công thức này các nguyên tử cacbon và các nguyên tử hiđro là đồng nhất. Công thức Kekule giải thích được sự tồn tại ba đồng phân của benzen có hai nhóm thế là đồng phân *ortho*-(1,2), *meta*-(1,3) và *para*-(1,4) :



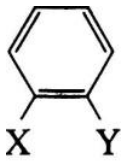
o-Điclobenzen
(1,2-điclobenzen)



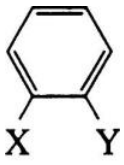
m-Điclobenzen
(1,3-điclobenzen)

p-Điclobenzen
(1,4-điclobenzen)

Nếu benzen có hai nhóm thế không giống nhau ở vị trí 1,2 thì theo công thức Kekule phải có hai đồng phân khác nhau là I và II



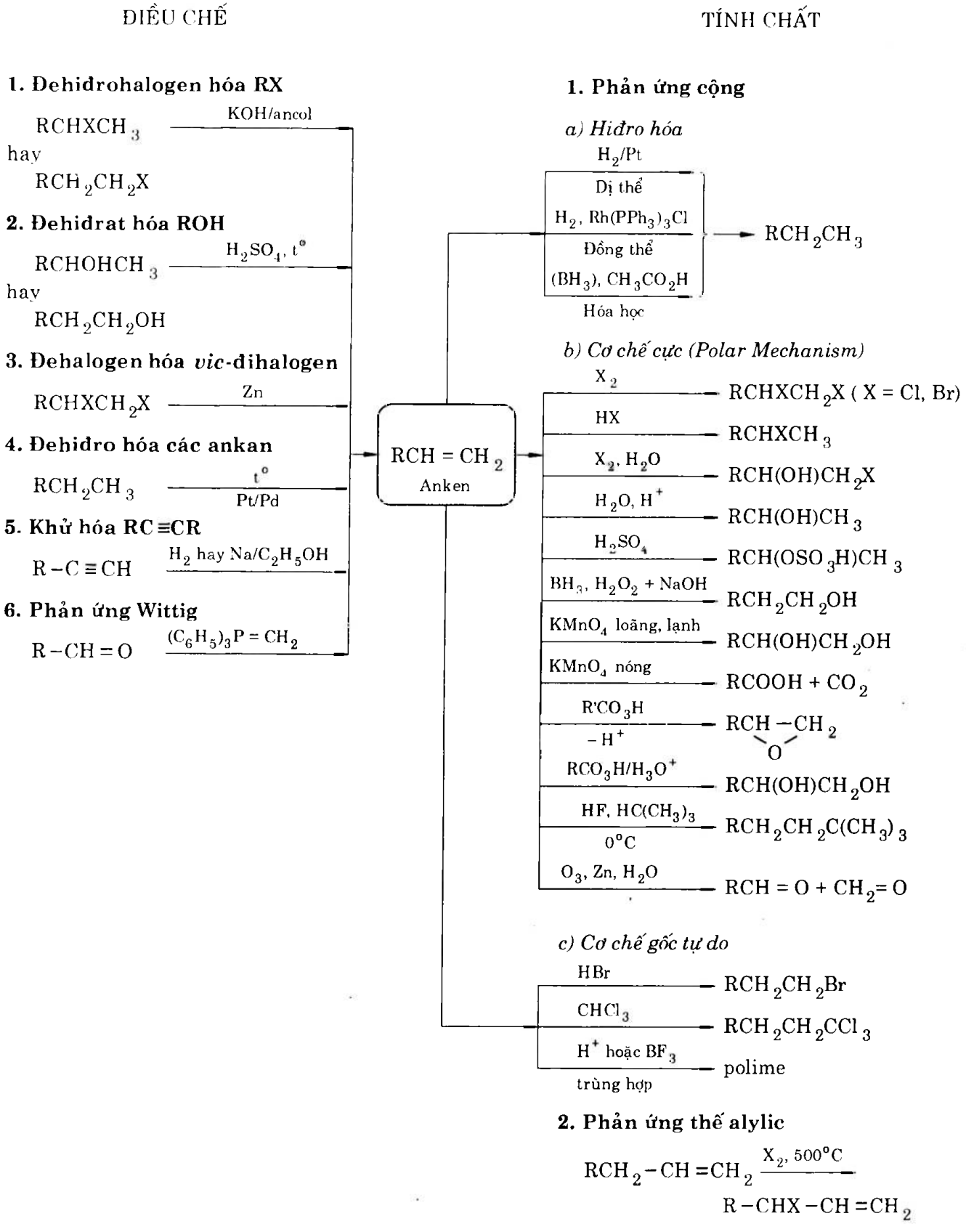
I

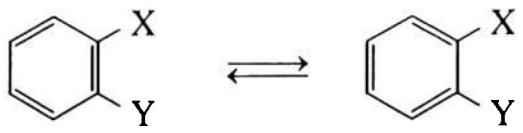


II

Trong thực tế chỉ tồn tại một đồng phân *ortho*. Để giải thích điều này, Kekule cho rằng các liên kết đôi trong xiclohexa-1,3,5-trien không ngừng chuyển chỗ cho nhau.

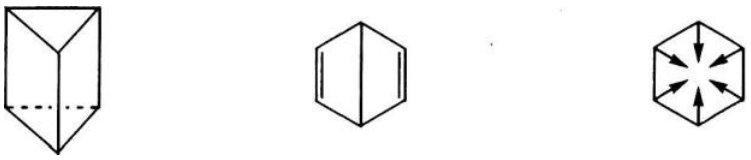
TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC ANKEN





Tuy vậy, công thức Kekule không giải thích được vì sao không xuất hiện tính chất của hợp chất không no ở hiđrocacbon thơm. Xiclohexa-1,3,5-trien phải là hợp chất không no, làm mất màu dung dịch nước brom và dung dịch kali pemanganat, nó cũng dễ cộng hợp các tác nhân khác vào liên kết đôi. Tuy vậy, benzen không tham gia các phản ứng nói trên. Chính vì thế mà giữa thế kỉ 19 nhiều nhà khoa học đã đề ra cho benzen các công thức cấu trúc khác nhau, một số công thức có tính đến đặc tính trơ trong phản ứng cộng hợp.

Lađenbua (Ladenburg) đề nghị công thức ba chiều kiểu lăng kính, Claoxơ (Klaus) – công thức hướng tâm. Còn Đioa (Dewar) mô tả benzen như là bixiclo-[2,2,0] hexa-2,5-đien :

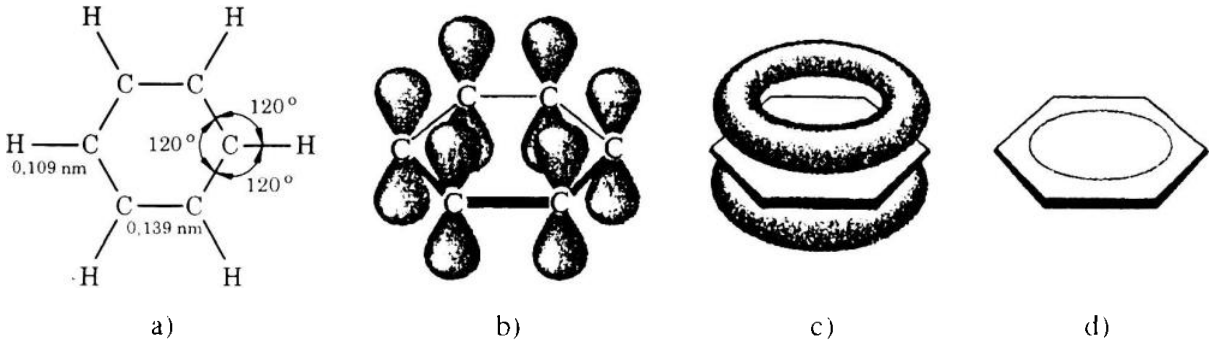


Benzen Lađenbua (1869) | Benzen Đioa (1867) | Công thức hướng tâm của Claoxơ (1887)

Công thức Lađenbua bị bác bỏ bởi vì nó không phù hợp với số đồng phân thực của benzen có hai và ba nhóm thế. Trong công thức benzen phẳng của Đioa, chiều dài liên kết C – C trung tâm là 2,8 Å, như vậy là quá dài so với bất kì liên kết C – C nào khác. Do đó phân tử benzen của Đioa không phẳng, nhưng trong thực tế người ta biết rằng phân tử benzen thực phải phẳng.

Công thức hướng tâm cũng dễ dàng bị bác bỏ xuất phát từ lí thuyết liên kết hóa học. Như vậy, mọi công thức của benzen đều bị bác bỏ vào cuối thế kỉ thứ 19.

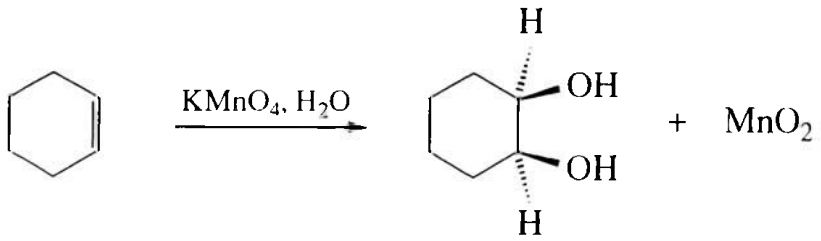
Theo các dữ kiện của phương pháp hóa lí hiện đại, benzen là một lục giác đều, phẳng với các góc hoá trị 120°. Tất cả các liên kết cacbon - cacbon đều bằng nhau và bằng 0,1397 nm. Tất cả các nguyên tử cacbon ở vào trạng thái lai hoá sp^2, các liên kết σ C – C và C – H nằm trong cùng một mặt phẳng (hình 4.1, a). Mỗi một nguyên tử cacbon trong phân tử benzen có một obitan p không lai hoá. Sáu obitan này phân bố thẳng góc với bộ khung σ phẳng xen phủ nhau từng đội một tạo thành hệ electron π khép kín (hình 4.1, b). Mật độ electron π được phân bố đều trên toàn bộ hệ thống vòng, giống như hai chiếc săm ô tô nằm trên và dưới mặt phẳng các liên kết σ (hình 4.1, c). Lục tử π được tạo thành là nguyên nhân của tính chất đặc biệt và tính bền của benzen (hình 4.1, d).

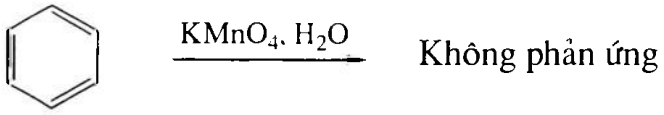


Hình 4.1 Cấu tạo phân tử của benzen

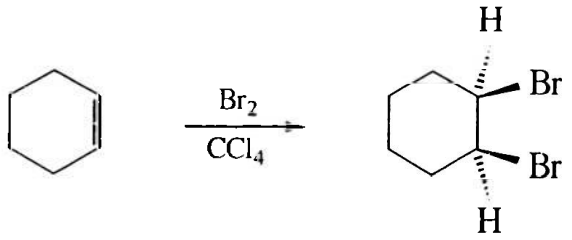
4.1.1 Phản ứng đặc trưng của benzen

Về hình thức, benzen là trien vòng, liên hợp, nghĩa là nó có các phản ứng điển hình của polien. Thực tế thì các phản ứng của benzen hoàn toàn không bình thường. Thí dụ anken làm mất màu kali pemanganat nhờ phản ứng hình thành glicol nhưng benzen không phản ứng.

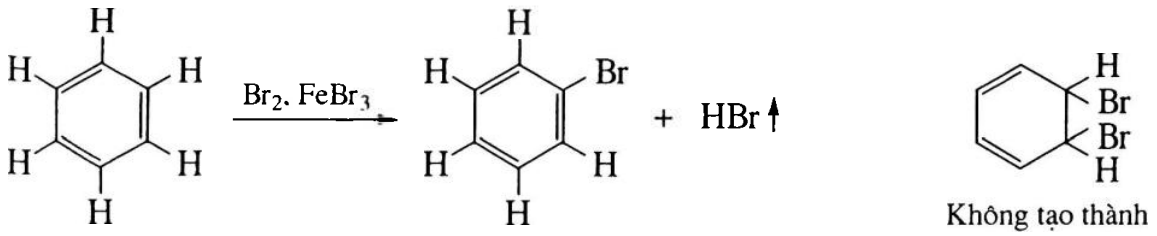




Đa số các anken làm mất màu dung dịch nước brom trong cacbon tetraclorua, nhưng khi thêm brom vào benzen, màu đỏ của brom vẫn tồn tại.



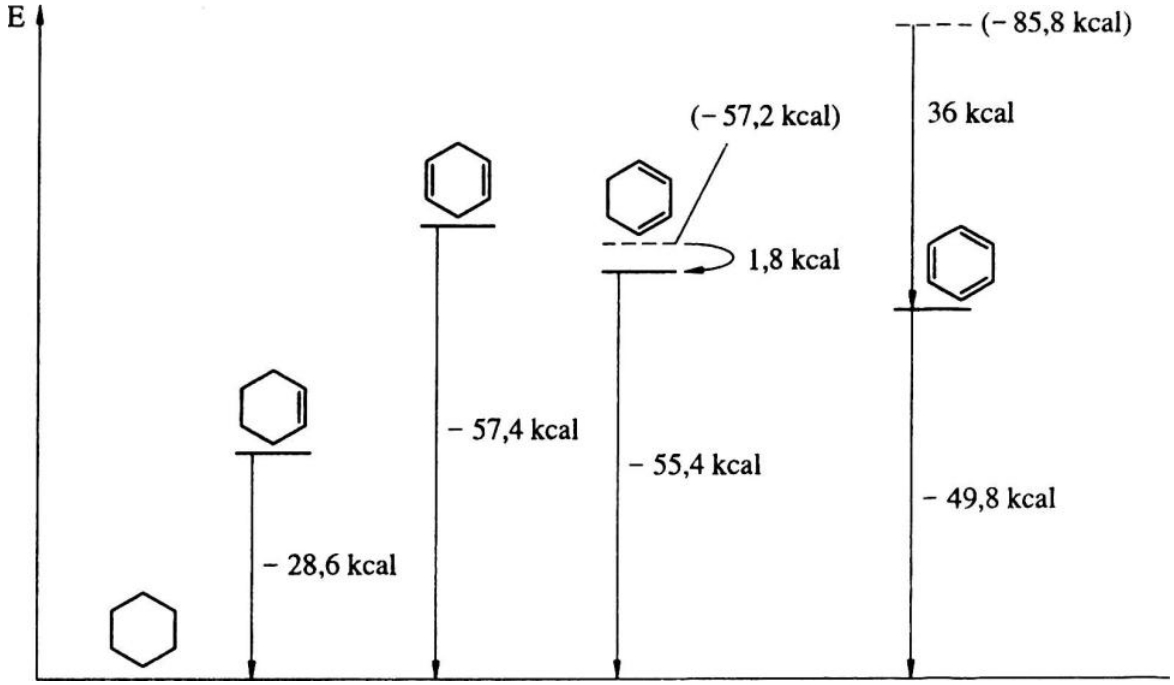
Nếu thêm xúc tác sắt bromua vào hỗn hợp brom và benzen thì brom dần dần mất màu. Khí HBr thoát ra như là sản phẩm phụ, nhưng không phải Br_2 cộng hợp vào liên kết đôi. Sản phẩm hữu cơ là kết quả của sự thế nguyên tử brom cho hiđro và ba liên kết đôi vẫn tồn tại như cũ.



4.1.2 Tính bền đặc biệt của benzen

Benzen không có các phản ứng điển hình của anken, điều đó có nghĩa là benzen phải có tính bền đặc biệt. Bằng sự so sánh nhiệt hiđro hóa chúng ta có thể định lượng hóa tính bền của benzen. Khi hiđro hóa benzen, xiclohexen, xiclohexađien đều nhận được xiclohexan. Hình 4.2 cho thấy nhiệt hiđro hóa xác định từ thực nghiệm được dùng để ước tính năng lượng cộng hưởng của xiclohexa-1,3-đien và benzen dựa trên các nguyên nhân sau :

1. Hiđro hóa xiclohexen là phản ứng phát nhiệt với 28,6 kcal/mol (120 kJ/mol).

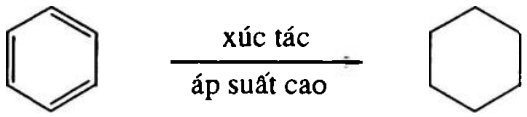


Hình 4.2 Nhiệt hiđro hóa của xiclohexen, xiclohexa-1,4-đien, xiclohexa-1,3-đien và benzen

2. Hiđro hóa xiclohexa-1,4-đien là phát nhiệt với 57,4 kcal/mol (240 kJ/mol), gấp hai lần nhiệt hiđro hóa xiclohexen. Năng lượng cộng hưởng của nối đôi biệt lập trong xiclohexa-1,4-đien gần bằng không.

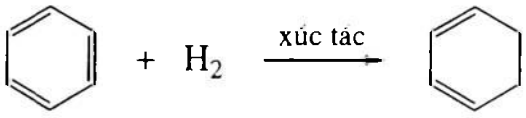
3. Hiđro hóa xiclohexa-1,3-đien là phản ứng phát nhiệt với 55,4 kcal/mol (232 kJ/mol), nhỏ hơn 1,8 kcal (7,5 kJ) so với hai lần giá trị nhiệt hiđro hóa xiclohexen. Năng lượng cộng hưởng 1,8 kcal (97,5 kJ) là năng lượng điển hình đối với đien liên hợp.

4. Hiđro hóa benzen đòi hỏi áp suất hiđro cao hơn và chất xúc tác hoạt động hơn. Quá trình hiđro hóa này là phát nhiệt với 49,8 kcal/mol (208 kJ/mol), ít hơn 36 kcal (151 kJ) so với ba lần giá trị nhiệt hiđro hóa xiclohexen.



ΔH^o = – 49,8 kcal
3 x xiclohexen = – 85,8 kcal
Năng lượng cộng hưởng = 36,0 kcal

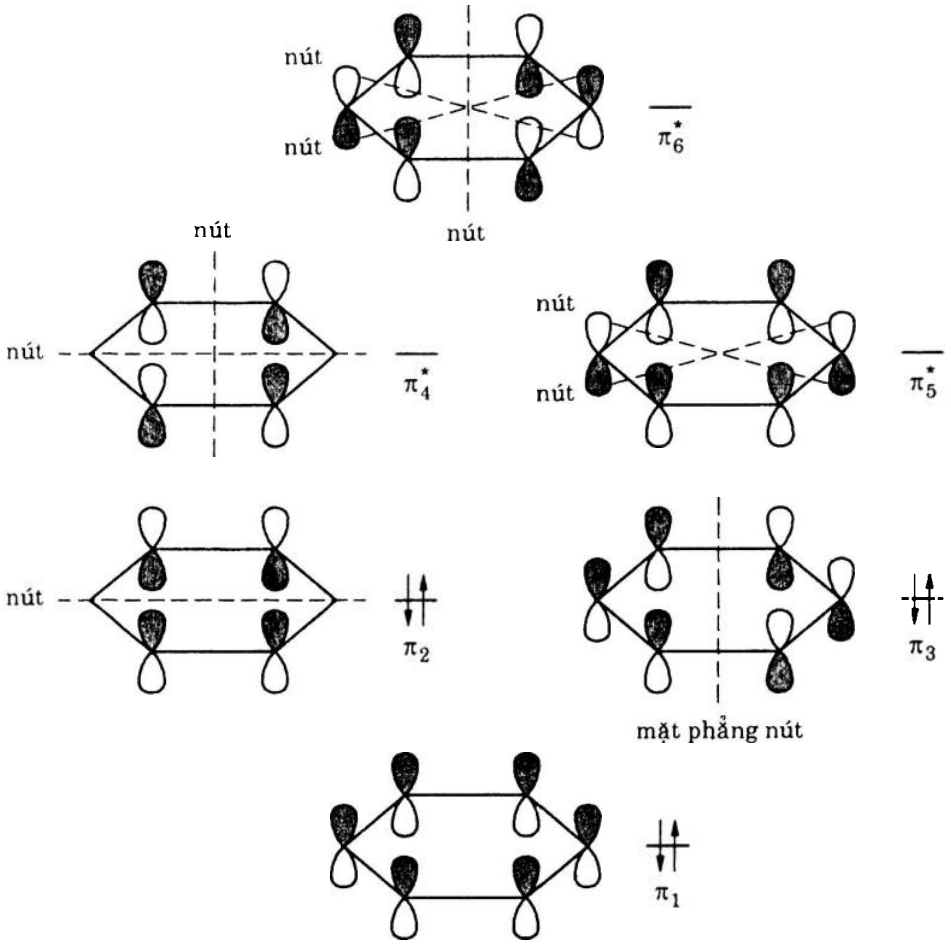
Năng lượng cộng hưởng khổng lồ 36 kcal (151 kJ) của benzen không thể giải thích chỉ bằng hiệu ứng liên hợp. Nhiệt hiđro hóa benzen thực sự nhỏ hơn nhiệt hiđro hóa xiclohexa-1,3-đien. Phản ứng hiđro hoá nối đôi thứ nhất của benzen là thu nhiệt, sự hiđro hóa thu nhiệt đầu tiên mà chúng ta gặp phải. Thực tế phản ứng này rất khó dừng lại sau khi cộng hợp 1 mol H_2 bởi vì sản phẩm (xiclohexa-1,3-đien) được hiđro hóa dễ hơn so với bản thân benzen. Rõ ràng, vòng benzen kém hoạt động một cách khác thường.



ΔH^o hiđro hóa
Benzen = – 49,8 kcal (– 208 kJ)
Xiclohexa-1,3-đien = – 55,4 kcal (– 232 kJ)
ΔH^o = + 5,6 kcal (+ 24 kJ)

4.2 Obitan phân tử của benzen

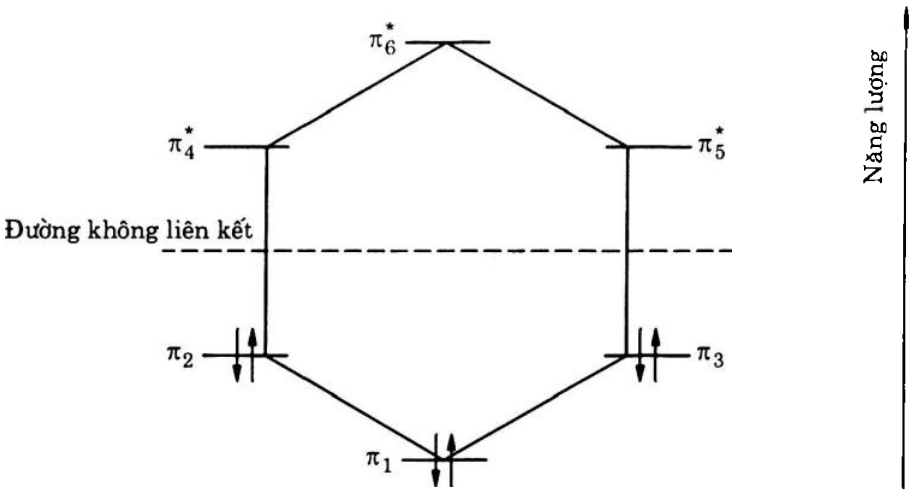
Theo lí thuyết MO, 6 AO-p của các nguyên tử cacbon tổ hợp lại để tạo thành 6 MO-π, trong đó có 3 MO liên kết và 3 MO phản liên kết (hình 4.3)



Hình 4.3 Tính đối xứng và mặt phẳng nút của MO benzen

MO-π_1 liên kết có năng lượng thấp nhất, không có mặt phẳng nút, bao trùm tất cả 6 nguyên tử C. Sau nó là hai MO liên kết suy biến π_2, π_3, chúng đều có mặt phẳng nút. Mặt phẳng nút của π_2 thẳng góc với mặt phẳng nút của π_3. Phân tử benzen có 6 electron p nên mỗi một MO liên kết π_1, π_2, π_3 có hai electron với spin ngược nhau. Obitan π_2 và π_3 có cùng mức năng lượng và có năng lượng cao hơn obitan π_1. Ba MO còn lại của benzen là π_4^*, π_5^*, π_6^* là các obitan phản liên kết. Obitan π_4^* và π_5^* là suy biến và có hai mặt phẳng nút, obitan π_6^* có ba mặt phẳng nút. Tất cả các MO phản liên kết đều bỏ trống.

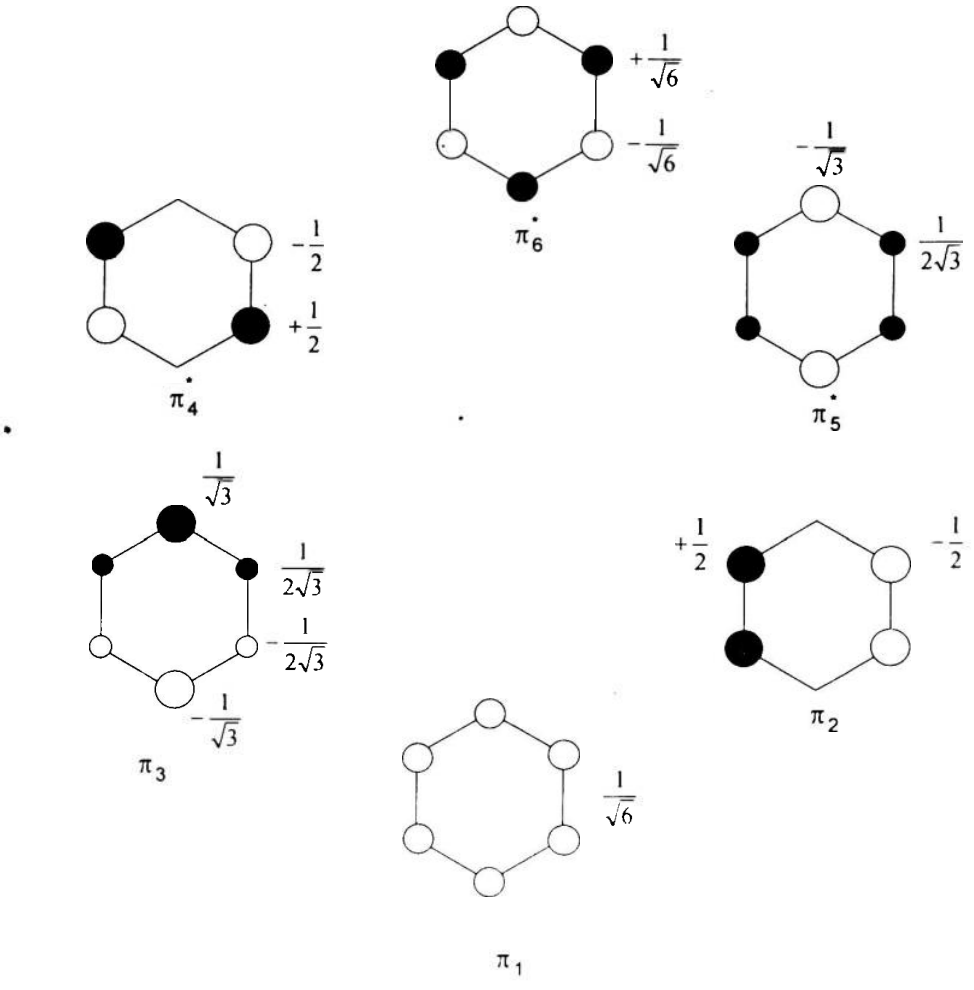
Giản đồ năng lượng của benzen. Giản đồ năng lượng của MO benzen (hình 4.4) cho thấy chúng được phân bố đối xứng ở phía trên và phía dưới đường không liên kết (năng lượng của obitan p cô lập). Các obitan liên kết và phản liên kết hoàn toàn (π_1 và π_6^*) có năng lượng thấp nhất và cao nhất tương ứng. Các obitan suy biến π_2 và π_3 có năng lượng cao hơn năng lượng π_1 nhưng vẫn còn là obitan liên kết. Cặp suy biến π_4^*, π_5^* là phản liên kết nhưng năng lượng không cao bằng obitan phản liên kết hoàn toàn π_6^*.



Hình 4.4 Giản đồ năng lượng của các MO của benzen.
Sáu electron π của benzen lấp đầy ba obitan liên kết, còn các obitan phản liên kết thì bỏ trống

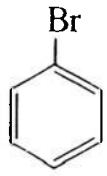
Cấu trúc của benzen theo Kekule cho thấy có 3 liên kết pi, nghĩa là có 6 electron (ba cặp) trong hệ liên kết pi. Sáu electron lấp đầy ba MO liên kết của hệ benzen. Cấu hình electron giải thích tính bền đặc biệt của benzen. MO thứ nhất là obitan liên kết hoàn toàn và năng lượng thấp nhất, MO thứ hai và thứ ba (MO suy biến) hãy còn là obitan liên kết và tất cả ba MO này giải tỏa các electron trên một số nhân. Cấu hình này với tất cả các MO liên kết được lấp đầy là rất thuận lợi về mặt năng lượng.

Đối với benzen không thế AO-p tham gia vào MO-π có các giá trị sau :

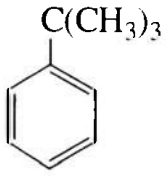


4.3 Dẫn xuất thế của benzen và cách gọi tên

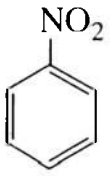
Tất cả các hợp chất chứa vòng benzen là hợp chất thơm, dẫn xuất thế của benzen làm cho lớp chất thơm tăng lên gấp bội. Nhiều hợp chất như thế được gọi tên bằng cách thêm tên của nhóm thế vào benzen.



Brombenzen



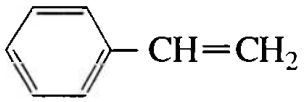
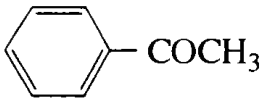
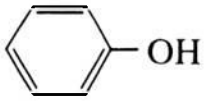
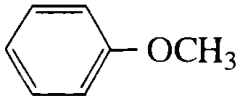
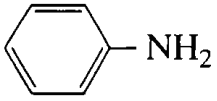
tert-Butylbenzen



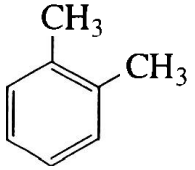
Nitrobenzen

Nhiều dẫn xuất một lần thế đơn giản của benzen có tên thường và được IUPAC sử dụng. Thí dụ, benzanđehit và axit benzoic được dùng phổ biến hơn tên hệ thống là benzencacbanđehit và axit benzencacboxylic tương ứng. Trong bảng 4.1 dẫn ra tên thường của một vài dẫn xuất của benzen.

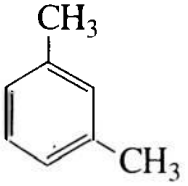
Bảng 4.1 Tên thường của một số dẫn xuất của benzen

Hợp chất	Tên gọi
	Stiren
	Axetophenon
	Phenol
	Anisol
	Anilin

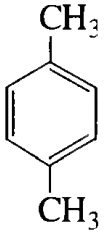
Dẫn xuất đimetyl của benzen được gọi là xilen. Có ba đồng phân của xilen là *ortho* (*o*-), *meta* (*m*-) và *para* (*p*-) xilen.



o-Xilen
(1,2-đimetylbenzen)

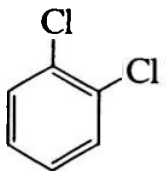


m-Xilen
(1,3-đimetylbenzen)

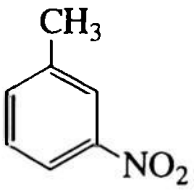


p-Xilen
(1,4-đimetylbenzen)

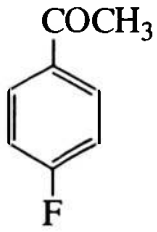
Các tiền tố *o*-, *m*- và *p*- cũng được dùng cho các hợp chất khác.



o-Đicìobenzen
(1,2-diclobenzen)

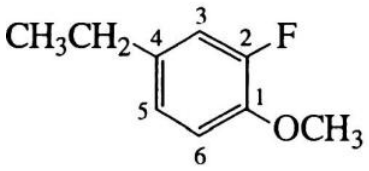


m-Nitrotoluen
(3-Nitrotoluen)

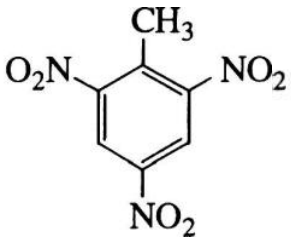


p-Floaxetophenon
(4-Floaxetophenon)

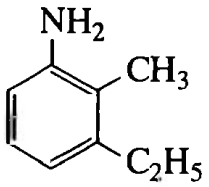
Nếu benzen có ba nhóm thế trở lên thì không dùng tiền tố *o*, *m* và *p*, khi ấy chỉ dùng các con số chỉ vị trí.



4-Etyl-2-floanisol

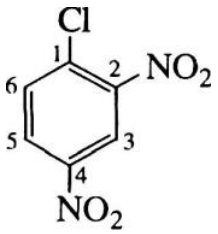


2,4,6-Trinitrotoluen

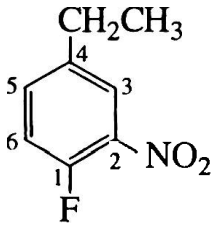


3-Etyl-2-metylanilin

Trong các thí dụ này việc đánh số tiếp theo là dựa trên tên gọi của dẫn xuất benzen : anisol có nhóm metoxi ở C_1, toluen có nhóm metyl ở C_1 và anilin có nhóm amino ở C_1. Sau đó đánh số sao cho vị trí các nhóm thế có số nhỏ nhất, còn gọi tên thì theo thứ tự a, b, c, ... (chữ cái). Nếu tên gọi dựa vào benzen thì phải chọn vị trí số 1 sao cho tổng các vị trí là bé nhất. Mỗi một thí dụ sau được gọi là dẫn xuất 1,2,4- của benzen chứ không phải là 1,3,4-

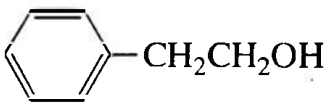


1-Clo-2,4-đinitrobenzen

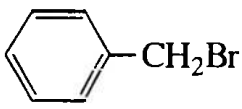


4-Etyl-1-flo-2-nitrobenzen

Nếu vòng benzen được coi là nhóm thế thì C_6H_5- được gọi là *phenyl*, còn $C_6H_5CH_2-$ là *benzyl*.

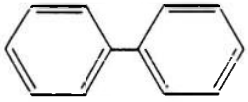


2-Phenyletanol

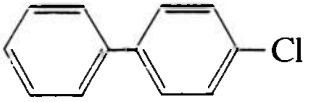


Benzyl bromua

Biphenyl được IUPAC chấp nhận, đó là tên của hợp chất gồm hai vòng benzen nối với nhau bằng liên kết đơn :



Biphenyl



p-Clobiphenyl

4.4 Tính chất vật lí

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, tỉ khối của benzen và một vài dẫn xuất được đưa vào bảng 4.2.

Bảng 4.2 Tính chất vật lý của benzen và dẫn xuất

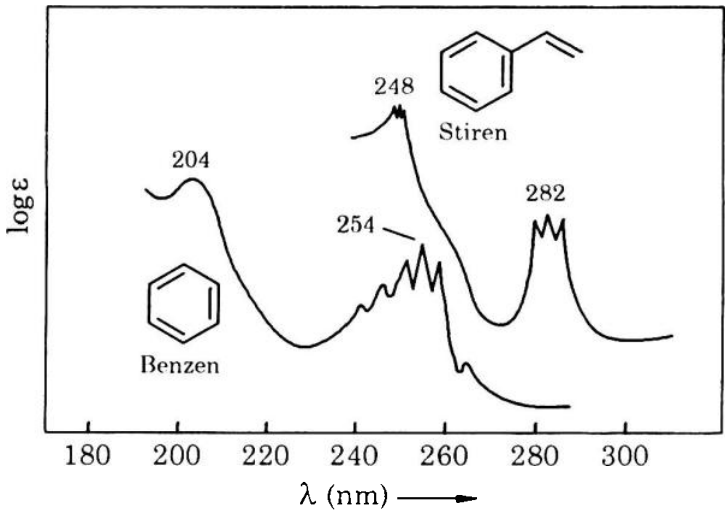
Hợp chất	t_{nc} (°C)	t_s (°C)	Tỉ khối (g/ml)
Benzen	6	80	0,88
Toluen	– 95	111	0,87
Etylbenzen	– 95	136	0,87
Stiren	– 31	146	0,91
Etinylbenzen	– 45	142	0,93
Flobenzen	– 41	85	1,02
Clobenzen	– 46	132	1,11
Brombenzen	– 31	156	1,49
Iodbenzen	– 31	188	1,83
Benzyl bromua	– 4	199	1,44
Nitrobenzen	6	211	1,20
Phenol	43	182	1,07
Anisol	37	156	0,98
Axit benzoic	122	249	1,31
Ancol benzylic	– 15	205	1,04
Anilin	– 6	186	102
Điphenyl ete	28	259	108
Mesitilen	– 45	165	0,87
o-Xilen	– 26	144	0,88
m-Xilen	– 48	139	0,86
p-Xilen	13	138	0,86
o-Clotoluen	– 35	159	1,08
m-Clotoluen	– 48	162	1,07
p-Clotoluen	8	162	1,07
o-Điclobenzen	– 17	181	1,31
m-Điclobenzen	– 25	173	1,29
p-Điclobenzen	54	170	1,07
o-Đibrombenzen	7	225	1,62
m-Đibrombenzen	– 7	218	1,61
p-Đibrombenzen	87	218	1,57
Axit *o*-toluic	106	263	1,06
Axit *m*-toluic	111	263	1,05
Axit *p*-toluic	180	275	1,06
o-Cresol	30	192	1,03
m-Cresol	12	202	1,03
p-Cresol	36	202	1,03

Dẫn xuất của benzen có khuynh hướng đối xứng nhiều hơn các hợp chất béo tương tự vì vậy chúng xếp thành tinh thể tốt hơn và có nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Thí dụ, benzen nóng chảy ở 6°C, trong khi đó hexan nóng chảy ở – 95°C. Tương tự như thế, benzen có hai nhóm thế ở vị trí *para* sẽ đối xứng hơn các đồng phân *ortho* và *meta*, chúng kết tinh tốt hơn và có nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Nhiệt độ sôi của nhiều dẫn xuất của benzen có liên quan đến momen lưỡng cực của chúng. Thí dụ *p*-điclobenzen có momen lưỡng cực bằng 0 và có nhiệt độ sôi thấp nhất. *m*-Điclobenzen có momen lưỡng cực bé và có nhiệt độ sôi cao hơn một chút, còn *o*-điclobenzen có momen lưỡng cực lớn nên có nhiệt độ sôi cao nhất.

Benzen và các đồng đẳng có nhóm thế nhỏ thường ở trạng thái lỏng, không màu, có mùi thơm dễ chịu. Các aren dễ bay hơi là các chất rất dễ bắt lửa và cháy với ngọn lửa sáng, khói đen do có nhiều muội than.

Tính chất phổ của benzen

Phổ hấp thụ của benzen tương đối phức tạp. Trong phổ tử ngoại, benzen thể hiện ba dải hấp thụ đặc trưng : dải rất mạnh λ_{max} = 184 nm (ε = 68.000), dải mạnh vừa ở λ_{max} = 204 nm (ε = 8800) và dải có cường độ thấp ở 254 nm (ε = từ 200 – 300). Cả ba dải hấp thụ đều liên quan đến sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$. Dải ở 184 nm ở vùng khó đo nên trong hình 4.5 không xuất hiện. Các dải hấp thụ này sẽ chuyển về phía sóng dài hơn nếu hệ liên hợp của vòng được mở rộng thêm khi có các nhóm thế không no như – CH = CH_2, – CH = O v.v... hoặc các nhóm thế có cặp electron có thể liên hợp với vòng benzen như $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{C}l$.

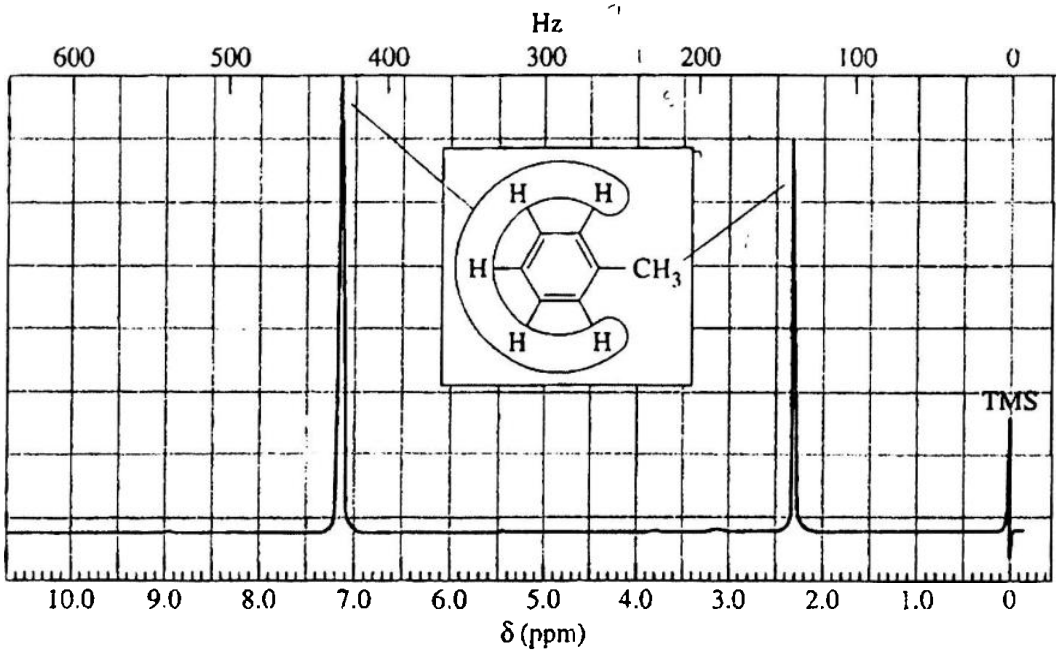


Hình 4.5 Phổ tử ngoại của benzen và stiren

Sự có mặt của nhóm phenyl có thể nhận biết từ phổ hồng ngoại với dao động của vòng xuất hiện ở vùng 1500 cm^{-1} – 1600 cm^{-1}. Dao động hóa trị của liên kết = C – H xuất hiện ở khoảng 3000 cm^{-1}. Dựa vào vị trí của các dải khác, đặc biệt trong vùng dưới 900 cm^{-1}, giữa 950 và 1225 cm^{-1} cũng như giữa 1800 và 2000 cm^{-1} có thể nhận biết được số lượng và vị trí các nhóm thế ở vòng.

Trong phổ cộng hưởng từ proton, độ chuyển dịch hóa học (δ) của proton ở khoảng 7 – 8 ppm. Các giá trị này thay đổi khi trong vòng benzen có nhóm thế. Phổ NMR của toluen được chỉ ra ở hình 4.6. Proton của nhân thơm hấp thụ ở δ 7,2, còn proton của nhóm

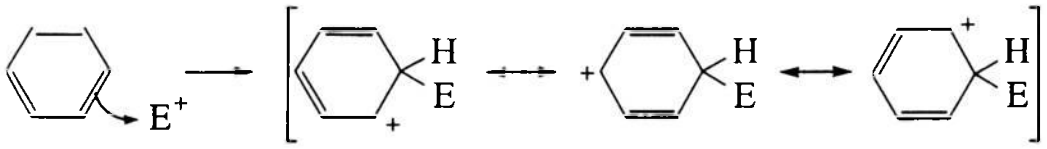
metyl có giá trị nhỏ hơn, hấp thụ ở δ 2,3. Hằng số tương tác spin-spin của các nguyên tử H trong vòng cũng có thể được dùng để xác định cấu trúc của nhiều hợp chất thơm. Các hằng số này như sau : $J_{H_1H_2} = 5-8$ Hz , $J_{H_1H_3} = 1-3$ Hz và $J_{H_1H_4} = 0-1$ Hz.



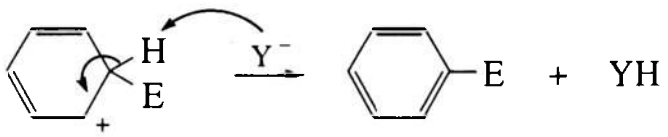
Hình 4.6 Phổ cộng hưởng từ proton của toluen

4.5 Tính chất hóa học

Các loại phản ứng chính xảy ra ở nhân thơm là phản ứng thế, phản ứng cộng và phản ứng oxi hóa, trong đó phản ứng thế electrophin là quan trọng nhất. Benzen có các đám mây electron pi ở phía trên và phía dưới khung liên kết xichma của nó. Mặc dù các electron pi của benzen ở trong hệ thống thơm bền vững, nhưng nó vẫn bị tác nhân electrophin mạnh tấn công để cho cacbocation.



Sự tấn công electrophin, hình thành phức σ



Tách proton cho sản phẩm thế

Các trạng thái cộng hưởng bền của cacbocation được gọi là phức σ bởi vì tác nhân electrophin kết nối với vòng benzen bằng liên kết σ mới.

Phức σ không phải là hợp chất thơm vì cacbon lai hóa sp^3 làm gián đoạn vòng các obitan p. Sự mất tính thơm góp phần làm cho sự tấn công electrophin là phản ứng thu nhiệt cao. Phức σ trở thành thơm bằng cách hoặc quay lại giai đoạn đầu (hoàn lại chất phản ứng) hoặc mất proton ở nguyên tử cacbon tứ diện để tạo thành sản phẩm thế. Tất cả các phản ứng

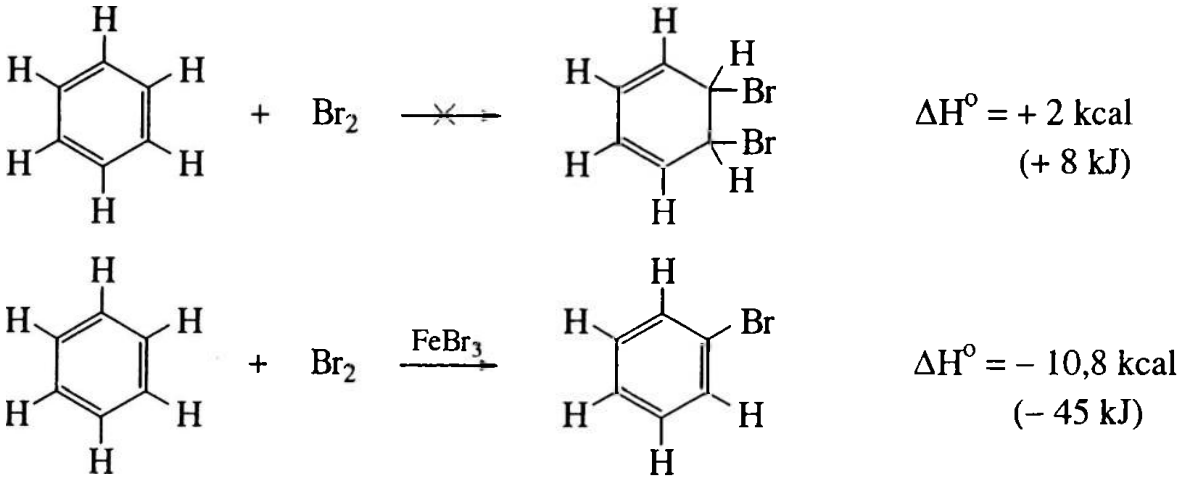
S_EAr đều xảy ra theo cùng một cơ chế nói trên và phản ứng này là phương pháp quan trọng nhất để tổng hợp các dẫn xuất thơm có nhóm thế.

4.5.1 Một số phản ứng thế electrophin

a) Halogen hóa benzen

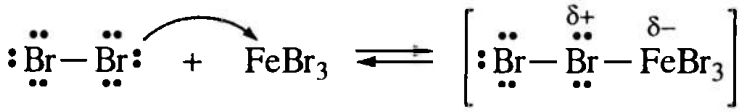
a_1) Phản ứng brom hóa benzen

Benzen không hoạt động bằng anken, trong khi anken phản ứng nhanh chóng với brom ở nhiệt độ phòng để cho sản phẩm cộng thì phản ứng cộng brom vào benzen là phản ứng thu nhiệt vì cần phải phá vỡ độ bền của nhân thơm. Phản ứng cộng trong trường hợp bình thường không xảy ra. Phản ứng thế brom cho nguyên tử hiđro sẽ được sản phẩm thơm. Phản ứng thế là phát nhiệt nhưng cần phải có xúc tác axit Liuyt, thí dụ sắt bromua ($FeBr_3$)

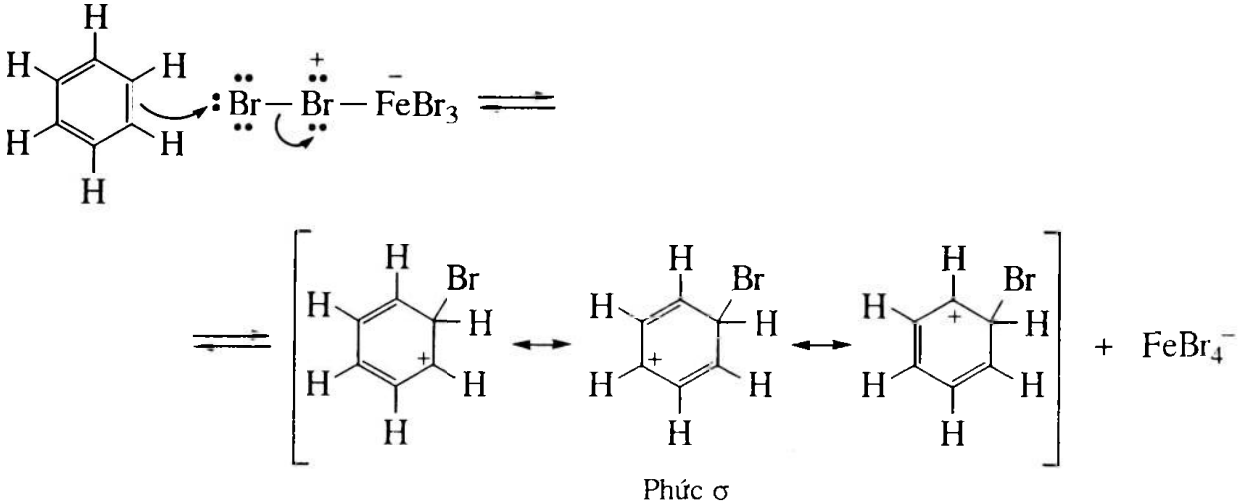


Brombenzen (80%)

Bản thân brom không phải là tác nhân electrophin đủ mạnh để phản ứng với benzen. Brom cho axit Liuyt $FeBr_3$ cặp electron để hình thành tác nhân trung gian hoạt động và làm yếu liên kết Br – Br, xuất hiện điện tích dương phần ở một nguyên tử brom.

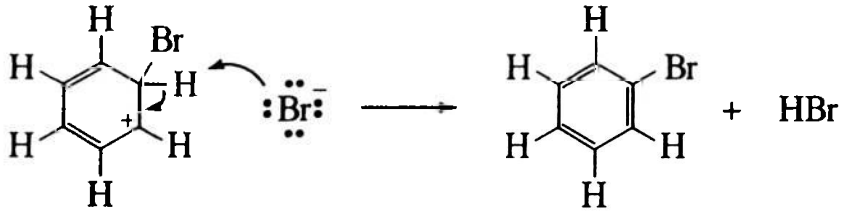


$Br_2.FeBr_3$ hợp chất trung gian
(tác nhân electrophin mạnh hơn)



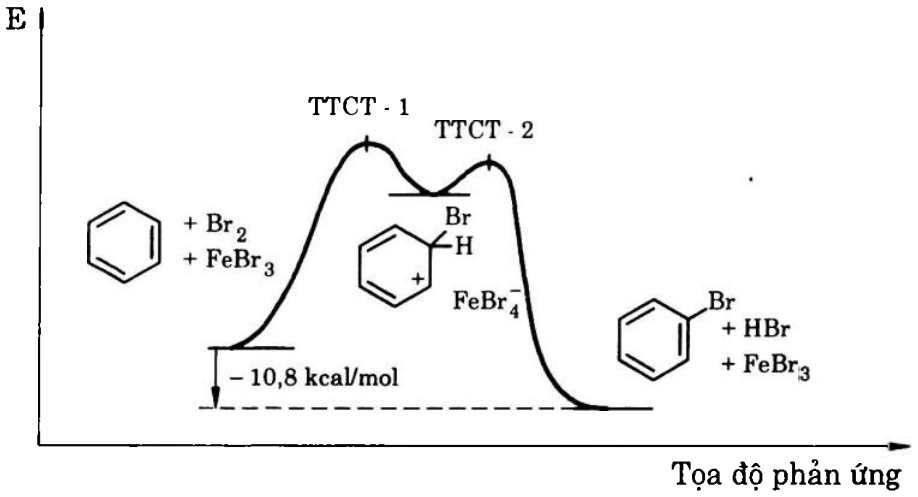
Phức σ

Ion Br^- tác dụng như một bazơ để tách proton, cho sản phẩm thơm và HBr.



Brombenzen

Sự hình thành phức σ là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, và trạng thái chuyển tiếp chiếm điểm năng lượng cao nhất trên giản đồ năng lượng (hình 4.7).



Hình 4.7 Giản đồ năng lượng của phản ứng brom hóa benzen

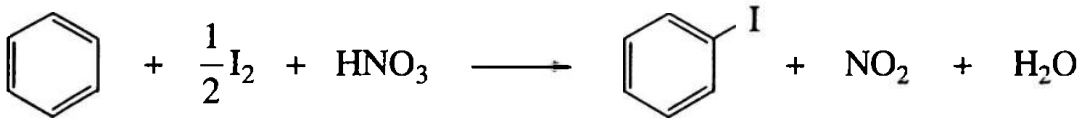
a_2) Phản ứng clo hóa benzen

Clo hóa xảy ra giống như brom hóa ngoại trừ dùng nhôm clorua ($AlCl_3$) làm chất xúc tác axit Liuyt.

Clobenzen (85%)

a_3) Phản ứng iod hóa benzen

Iod hóa benzen đòi hỏi phải có môi trường oxi hóa có tính axit, thí dụ như axit nitric. Chú ý rằng, axit nitric bị tiêu hao, vì vậy nó là tác nhân (chất oxi hóa) chứ không phải là chất xúc tác.



Iodbenzen (85%)

Có thể sự iod hóa là sự thế electrophin vào vòng thơm bằng ion iodoni (I^+), nó tác động như một tác nhân electrophin. Ion iodoni được sinh ra từ phản ứng oxi hóa iod bằng axit nitric.

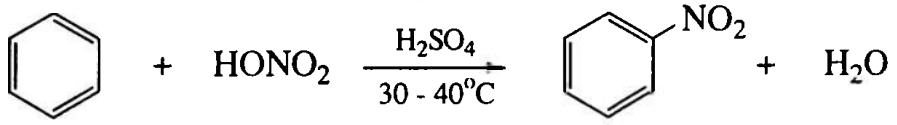
$$H^+ + HNO_3 + \frac{1}{2}I_2 \longrightarrow I^+ + NO_2 + H_2O$$

Ion iodoni

b) Nitro hóa benzen

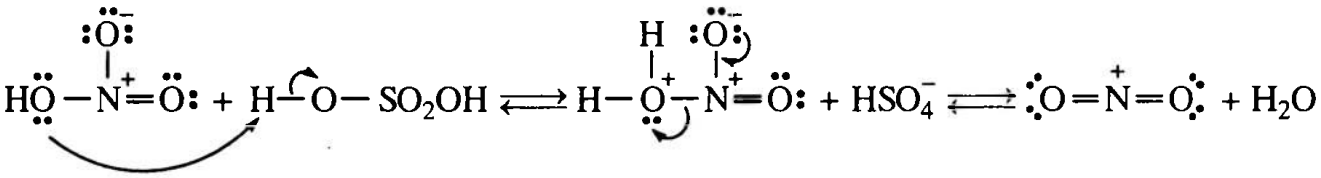
Benzen phản ứng với axit nitric đặc, nóng cho nitrobenzen. Phản ứng chậm này không thuận lợi vì hỗn hợp axit nitric đặc, nóng với chất phản ứng có thể gây nổ.

Quy trình an toàn và thuận lợi hơn khi dùng hỗn hợp axit nitric và axit sunfuric. Axit sunfuric là chất xúc tác, cho phép sự nitro hóa xảy ra nhanh hơn và ở nhiệt độ thấp hơn.

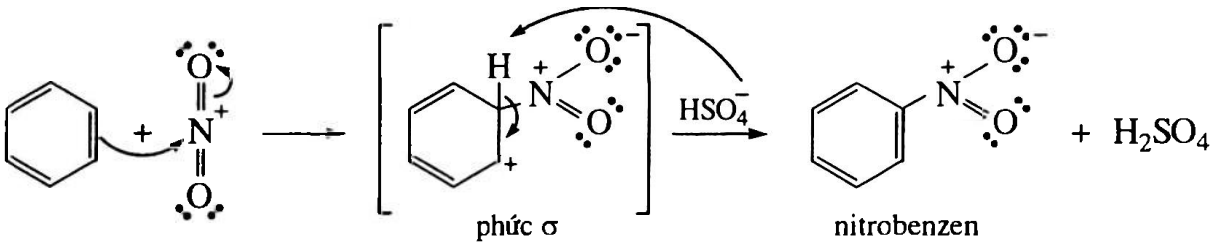


(95%)

Axit sunfuric phản ứng với axit nitric tạo thành ion nitroni ($\overset{+}{N}O_2$) là một tác nhân electrophin mạnh.



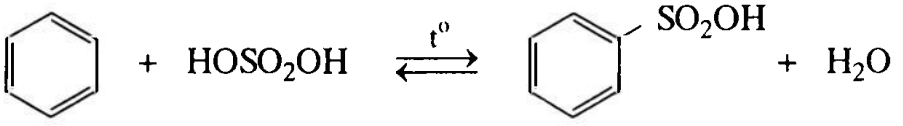
Ion nitroni phản ứng chậm với benzen để hình thành phức σ (giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng), sau đó proton được tách khỏi phức σ (giai đoạn nhanh) để tạo thành nitrobenzen.



phức σ nitrobenzen

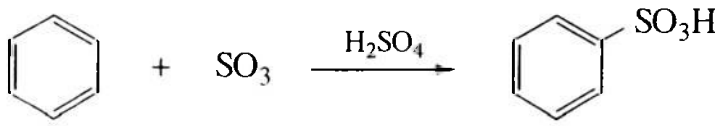
c) Sunfo hóa benzen

Axit benzensunfonic nhận được từ phản ứng của benzen với axit sunfuric, đây là phản ứng thuận nghịch nhưng có thể chuyển thành một chiều nhờ các kỹ thuật thực nghiệm.



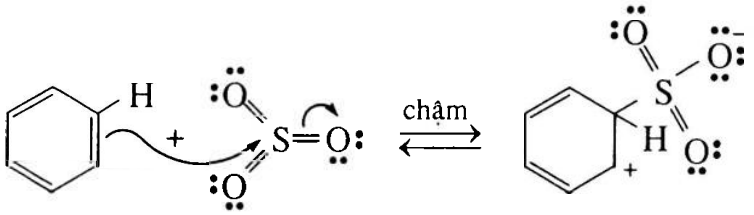
Axit benzensunfonic

Nếu việc tách nước xảy ra ngay trong quá trình phản ứng thì axit benzensunfonic thu được hầu như với hiệu suất toàn lượng. Khi dùng oleum ("axit sunfuric bốc khói", đó là dung dịch 7% SO_3 trong H_2SO_4) làm tác nhân sunfo hóa thì tốc độ phản ứng sunfo hóa nhanh hơn và cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về phía tạo thành sản phẩm theo phương trình sau :



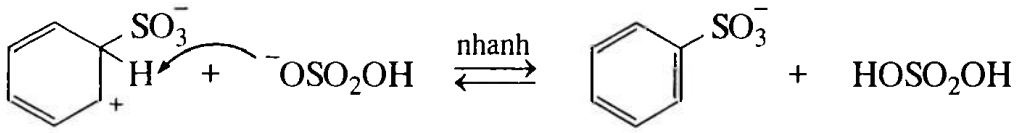
Sunfua trioxit là anhiđrit của axit sunfuric, nghĩa là khi cộng nước vào SO_3 sẽ được H_2SO_4. Mặc dù SO_3 không mang điện tích, nhưng nó là tác nhân nucleophin mạnh với ba liên kết sunfonyl (S = O) kéo mật độ electron ra khỏi nguyên tử lưu huỳnh. Cơ chế sunfo hóa benzen bằng sunfua trioxit xảy ra qua các giai đoạn sau :

Giai đoạn 1 : sunfua trioxit tấn công benzen trong giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng



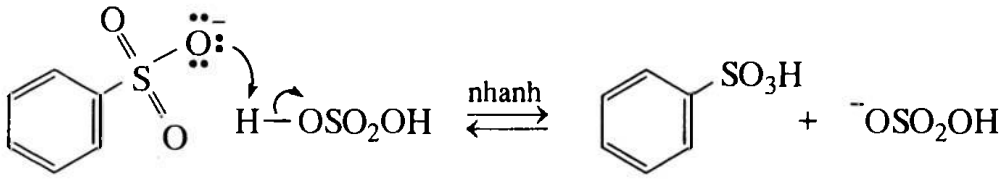
phức σ

Giai đoạn 2 : proton được tách khỏi C_{sp^3} của phức σ để hoàn lại vòng thơm. Tác nhân tách proton là ion hiđrosunfat được hình thành do ion hóa axit sunfuric

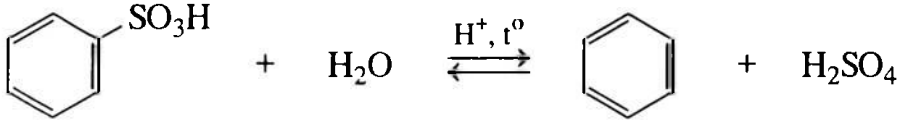


Ion benzensunfonat

Giai đoạn 3 : proton nhanh chóng được chuyển từ oxi của axit sunfuric đến oxi của benzensunfonat để kết thúc quá trình.

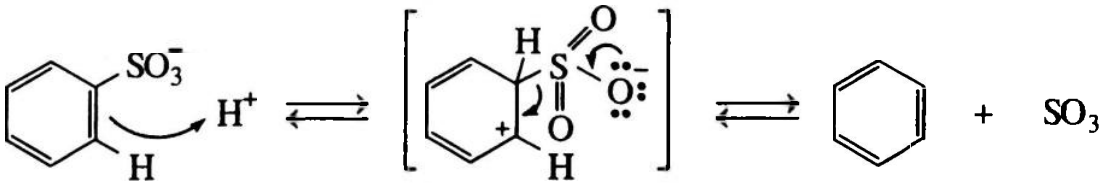


Đesunfo hóa (tách sunfo). Phản ứng sunfo hóa là phản ứng thuận nghịch và nhóm sunfonic có thể rời khỏi vòng thơm khi đun nóng trong axit sunfuric loãng. Thực tế người ta dùng hơi nước làm nguồn cho cả nước và nhiệt để đesunfo hóa.



(95%)

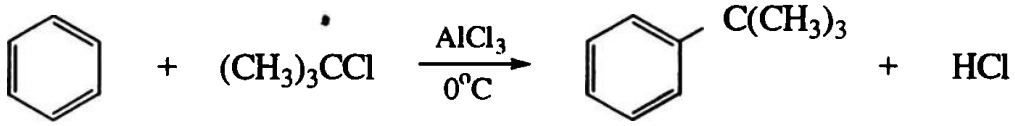
Cơ chế đesunfo hóa cũng theo con đường của phản ứng sunfo hóa nhưng với thứ tự ngược lại. Proton cộng vào cacbon của vòng để hình thành phức σ, sau đó tách sunfua trioxit để cho lại vòng thơm không có nhóm thế.



$(SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4)$

d) Ankyl hóa benzen

Ankyl halogenua phản ứng với benzen khi có mặt nhôm halogenua sẽ nhận được ankyl benzen.

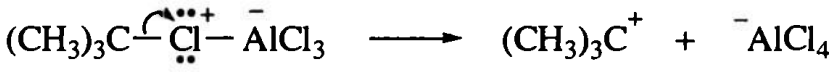


Benzen — *tert*-Butyl clorua — *tert*-Butylbenzen (90%)

Cacbocation có lẽ là tác nhân electrophin quan trọng nhất có khả năng thế vào vòng thơm, bởi vì sự thế này sẽ hình thành liên kết mới cacbon-cacbon. Phản ứng của cacbocation với hợp chất thơm lần đầu tiên đã được Friđen*) và Crap phát minh năm 1877.

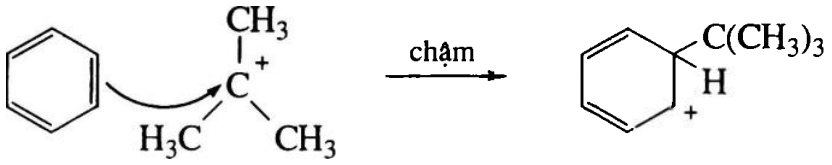
Bản thân ankyl halogenua không phải là tác nhân electrophin đủ mạnh để phản ứng với benzen. Nhôm clorua được dùng như chất xúc tác axit Liuyt để tăng tính electrophin của tác nhân ankyl hóa. Trong quá trình phản ứng ankyl hóa Friđen-Crap người ta dùng ankyl halogenua bậc một, bậc hai và bậc ba. Với ankyl halogenua bậc hai và bậc ba thì cacbocation là tiểu phân electrophin tấn công vòng thơm :

Phức axit Liuyt - bazơ Liuyt

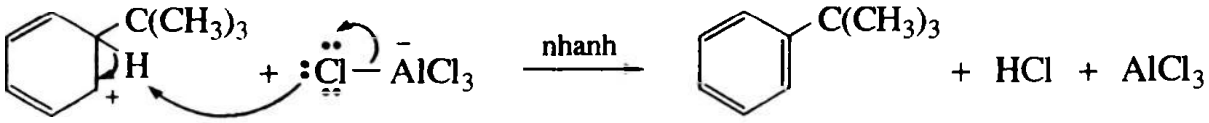


Phức *tert*-butyl clorua - nhôm clorua — Cation *tert*-butyl — Anion tetracloaluminat

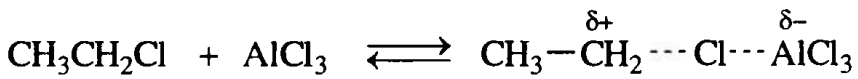
Cation *tert*-butyl tấn công vào vòng benzen để hình thành phức σ, sau đó tách proton để cho *tert*-butylbenzen. Chất xúc tác nhôm clorua sẽ được tái tạo ở giai đoạn hai.

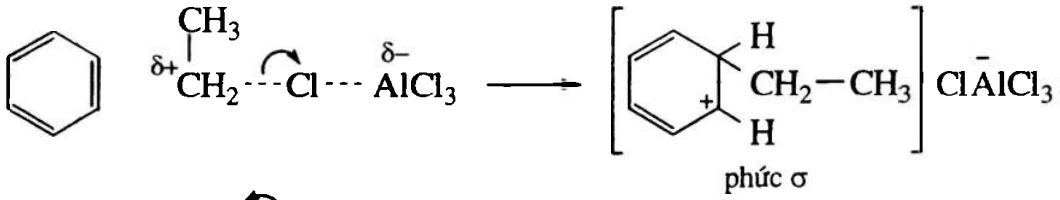


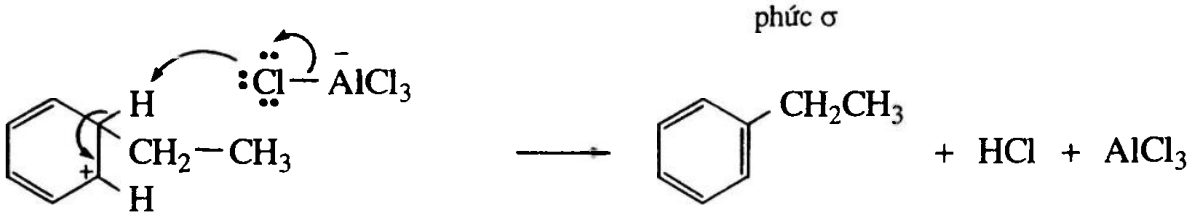
*) *Friđen (Charles Friedel ; 1832 - 1899), nhà hoá học Pháp, giáo sư Đại học Socbon (Paris – Pháp) đã cùng đồng nghiệp Hoa Kỳ Crap (James Mason Crafts ; 1839 - 1917), giáo sư Đại học kỹ thuật Massachuset phát minh ra phản ứng mang tên 2 ông (phản ứng Friđen-Crap).*



Với ankyl halogenua bậc một thì cacbocation tự do bậc một rất không bền, nhưng phức của nhôm clorua và ankyl halogenua là tác nhân electrophin thực sự. Trong phức này liên kết cacbon-halogen bị yếu đi (được biểu diễn bằng đường chấm chấm) và xuất hiện điện tích dương ở nguyên tử cacbon. Dưới đây là cơ chế phản ứng của etyl clorua với benzen khi có mặt chất xúc tác nhôm clorua.

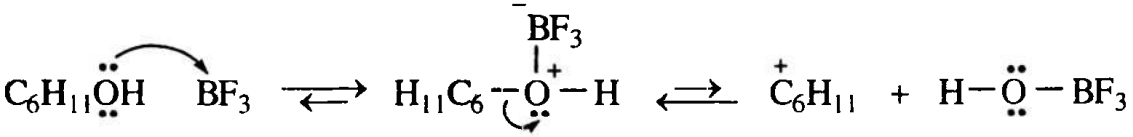




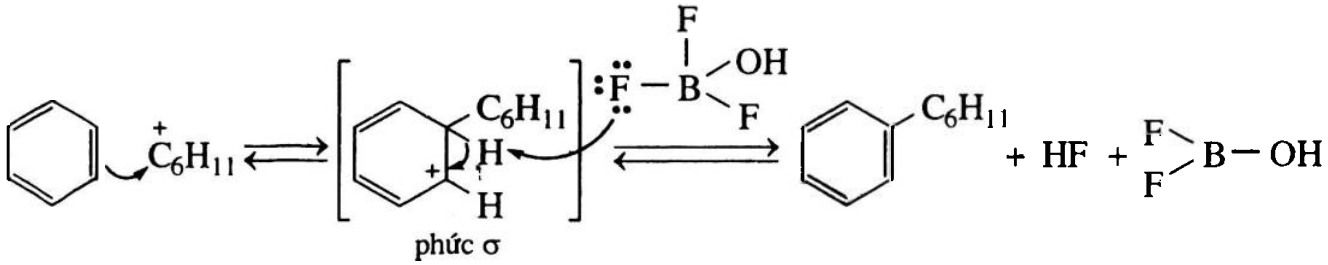


Ngoài ankyl halogenua, hai nguồn tạo cacbocation khác dùng cho phản ứng ankyl hóa là anken được proton hóa bằng HF và xử lý ancol với BF_3.

Sự hình thành cacbocation :



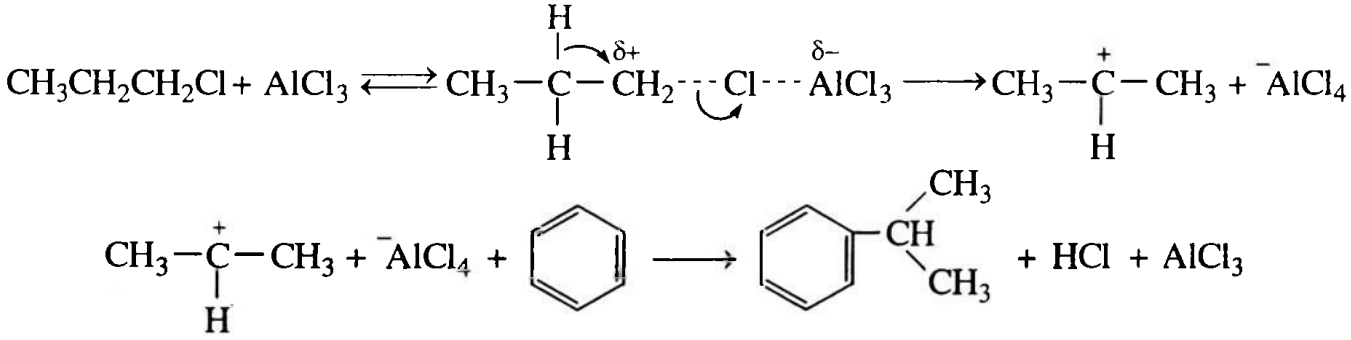
Phản ứng thế vào benzen :



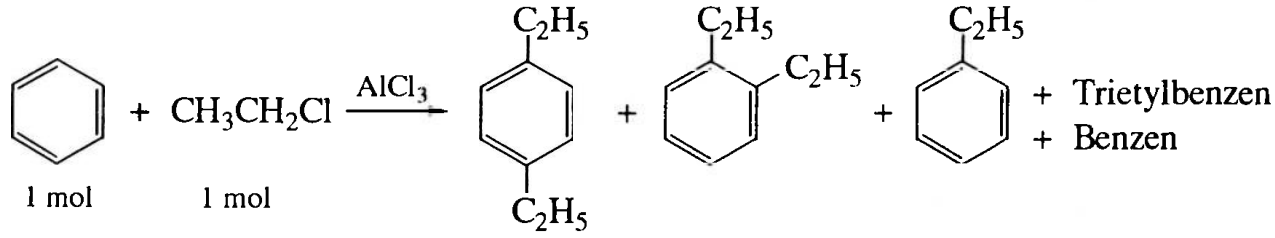
Tuy vậy, phản ứng ankyl hóa có ba hạn chế sau :

Hạn chế 1. Phản ứng Friđen-Crap chỉ xảy ra với benzen, halogenbenzen và các dẫn xuất có nhóm hoạt hóa benzen ; phản ứng không thành công với các chất có nhóm thế phản hoạt hóa mạnh như nitrobenzen, axit benzensunfonic và phenylxeton.

Hạn chế 2. Trong phản ứng ankyl hóa theo Friđen-Crap thường kèm theo sự chuyển vị cacbocation. Thí dụ muốn điều chế *n*-propylbenzen nhưng trong thực tế sẽ nhận được isopropylbenzen theo cách sau :

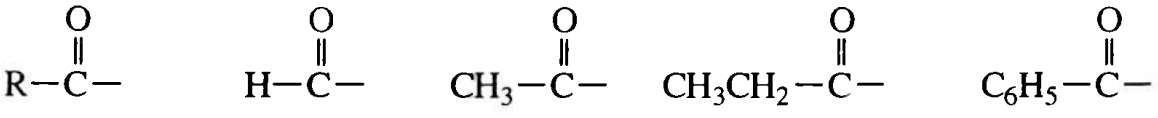


Hạn chế 3. Nhóm ankyl là nhóm hoạt hóa nhân thơm nên sản phẩm ankyl hóa Friđen-Crap hoạt động hơn bản thân hiđrocacbon ban đầu. Chính vì thế có thể sinh ra sản phẩm có nhiều nhóm ankyl, mặt khác cũng có thể có phản ứng dị hóa để cho hỗn hợp sản phẩm. Thí dụ từ 1 mol etyl clorua và 1 mol benzen có thể nhận được hỗn hợp gồm một ít (*o*- và *p*-) đietylbenzen, một ít trietylbenzen, etylbenzen và benzen.

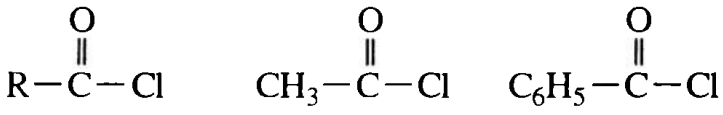


e) Axyl hóa benzen

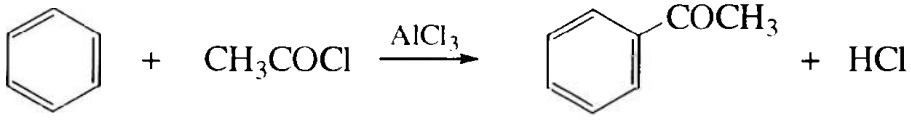
Nhóm axyl gồm nhóm cacbonyl kết hợp với nhóm ankyl. Tên hệ thống của nhóm axyl xuất phát từ tên ankan thêm đuôi *oyl*. Tuy vậy, tên lịch sử thường dùng là nhóm fomyl và nhóm axetyl.



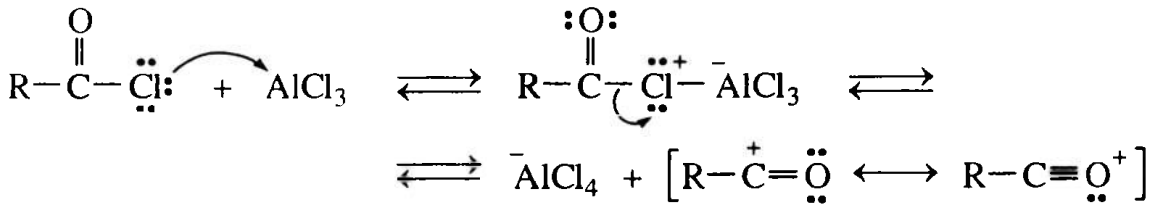
Axyl clorua gồm nhóm axyl liên kết với nguyên tử clo. Axyl clorua được điều chế từ axit cacboxylic tương ứng với thionyl clorua. Axyl clorua cũng được gọi là clorua axit (sẽ được đề cập cụ thể hơn ở chương dẫn xuất của axit).



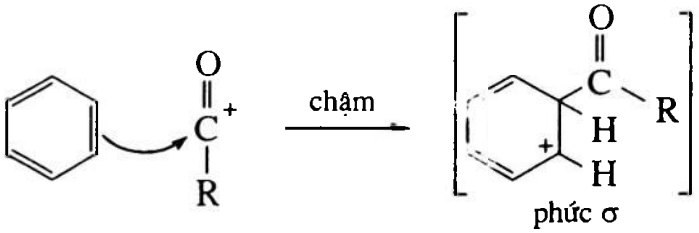
Khi có mặt nhôm clorua, axyl clorua phản ứng với benzen để tạo thành phenyl xeton, đó là axyl benzen. Phản ứng này được gọi là phản ứng axyl hóa Friđen-Crap.



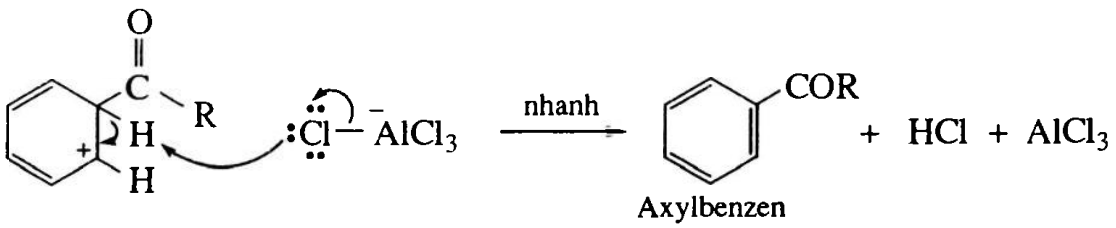
Axyl halogenua hình thành phức với nhôm clorua, sau đó loại ion tetracloaluminat ($^-AlCl_4$) để cho ion axyli cộng hưởng bền vững.



Ion axyli là tác nhân electrophin mạnh, nó có phản ứng với benzen ở giai đoạn chậm để hình thành cation xiclohexađienyl trung gian

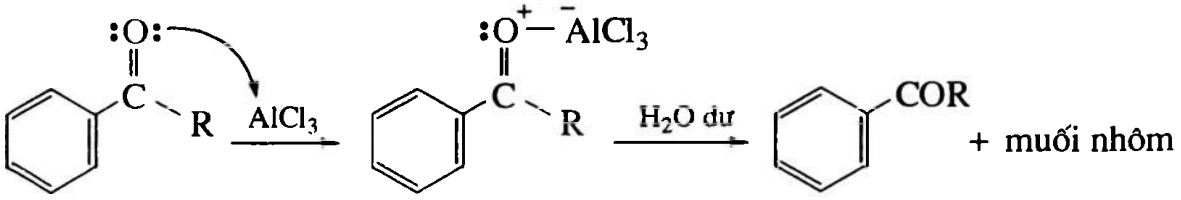


Vòng thơm sẽ được phục hồi khi tách proton để cho axylbenzen

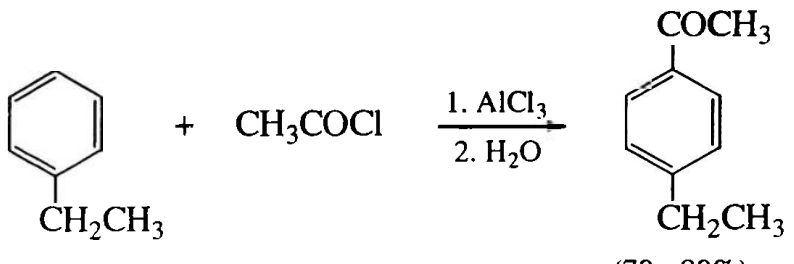


Sản phẩm axyl hóa là xeton. Nhóm cacbonyl của xeton có electron không liên kết nên nó sẽ tạo phức với xúc tác là axit Liuyt ($AlCl_3$), vì vậy cần lượng $AlCl_3$ nhiều hơn trong quá trình axyl hóa.

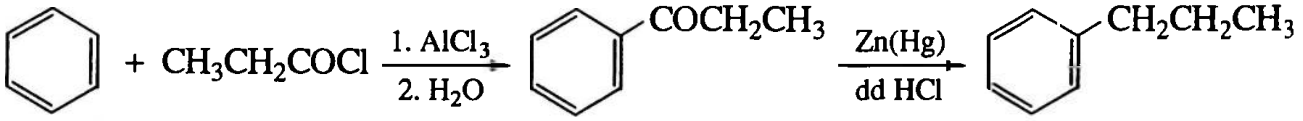
Sản phẩm ban đầu là phức nhôm clorua của axylbenzen. Sự cộng hợp nước sẽ thủy phân phức này để cho axylbenzen tự do.



Tác nhân electrophin trong phản ứng axyl hóa Friđen-Crap là một phức lớn, cồng kềnh $R-\overset{+}{C}=O\,\bar{A}lCl_4$ nên khi axyl hóa ankylbenzen thì nhóm axyl chỉ vào vị trí *para*. Thí dụ :



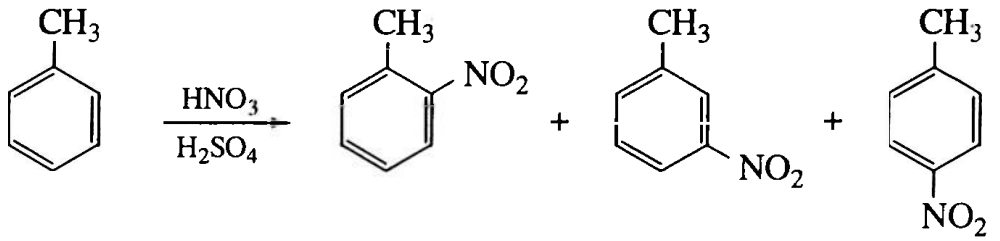
Điều hấp dẫn nhất của phản ứng axyl hóa Friđen-Crap là nó dừng ở bước cho sản phẩm thế một lần vì nhóm axyl phản hoạt hóa nhân thơm. Một khi nhóm axyl đã gắn vào nhân benzen thì nó ngăn cản không cho nhóm axyl thứ hai gắn vào cùng một vòng. Vì vậy, nhiều khi ta điều chế ankylbenzen bằng cách axyl hóa rồi khử bằng phản ứng khử Clemmensen (cho tương tác với dung dịch HCl và hỗn hống kẽm ; kẽm được xử lý với muối thủy ngân). Thí dụ, chúng ta biết trước rằng, khi ankyl hóa Friđen-Crap không thể điều chế được *n*-propylbenzen. Benzen phản ứng với *n*-propyl clorua và $AlCl_3$ sẽ cho isopropylbenzen và một ít điisopropylbenzen. Nếu axyl hóa thì benzen phản ứng với propanoyl clorua và $AlCl_3$ sẽ nhận được etyl phenyl xeton (propiophenon), chất này dễ dàng bị khử đến *n*-propylbenzen.



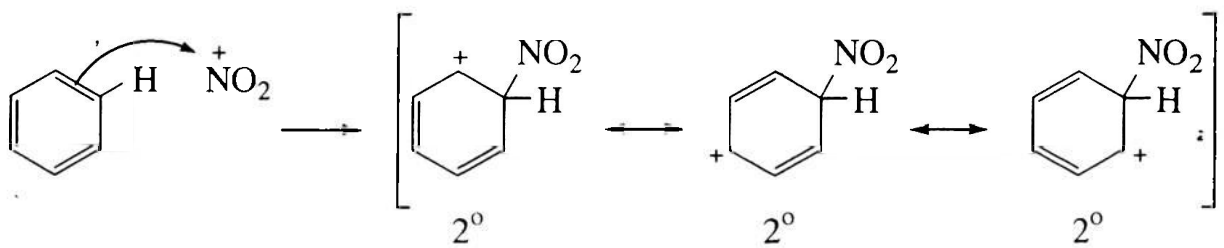
Ưu điểm này đã khắc phục được hai trong ba điểm hạn chế của phản ứng ankyl hóa Friđen-Crap. Axit cacboxylic và anhiđrit axit cũng được dùng làm tác nhân axyl hóa.

g) Ảnh hưởng của các nhóm thế đến độ hoạt động của nhân thơm và đến vị trí của các nhóm thế vào sau (tác dụng định hướng)

Chúng ta chỉ mới xem benzen là đối tượng để xét phản ứng thế electrophin vào nhân thơm. Để tổng hợp các hợp chất thơm phức tạp hơn chúng ta cần xem xét hiệu ứng của các nhóm thế khác đã có trong vòng. Thí dụ, toluen (metyl benzen) phản ứng với hỗn hợp axit nitric và axit sunfuric cũng giống như benzen nhưng có vài điểm khác biệt rất lí thú : 1) trong cùng điều kiện thì toluen phản ứng nhanh hơn benzen 27 lần. Như vậy, toluen hoạt động đối với phản ứng thế electrophin vào nhân thơm và nhóm metyl là nhóm hoạt hóa. 2) Nitro hóa toluen cho hỗn hợp sản phẩm, đó là do thế vào vị trí *ortho* và *para*, nghĩa là nhóm metyl của toluen định hướng *ortho* và *para*.

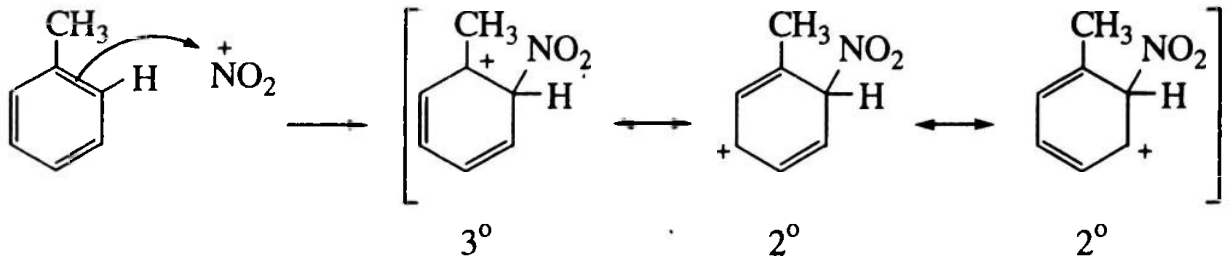


Khi benzen phản ứng với ion nitroni, phức xichma sinh ra có điện tích dương được phân bố trên ba nguyên tử cacbon bậc hai (2°)



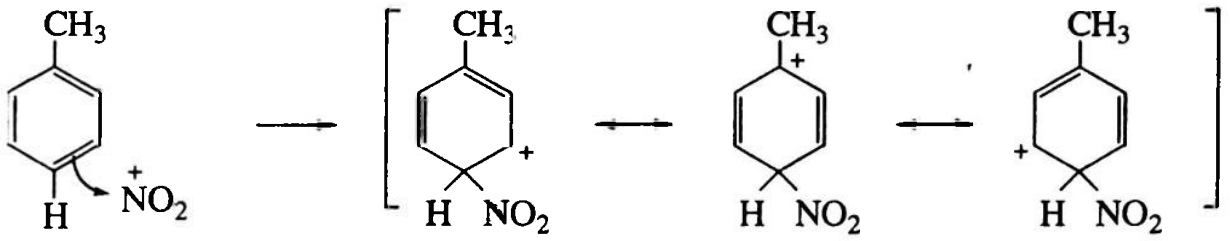
Trong toluen thế ở *ortho* và *para*, điện tích dương được trải rộng trên hai nguyên tử cacbon bậc hai và một nguyên tử cacbon bậc ba (3°).

Tấn công *ortho*



3° 2° 2°

Tấn công *para*

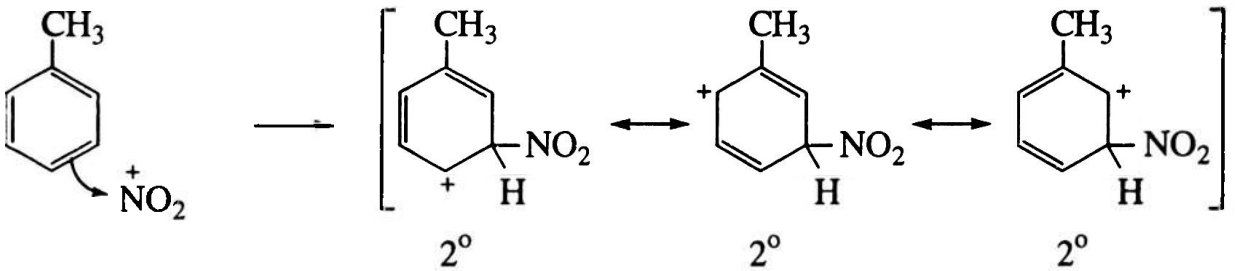


2° 3° 2°

Vì phức σ của sự tấn công *ortho* và *para* vào toluen có cấu trúc cộng hưởng với cacbocation bậc ba nên bền hơn phức σ của sự nitro hóa benzen, cho nên toluen phản ứng nhanh hơn benzen ở vị trí *ortho* và *para*.

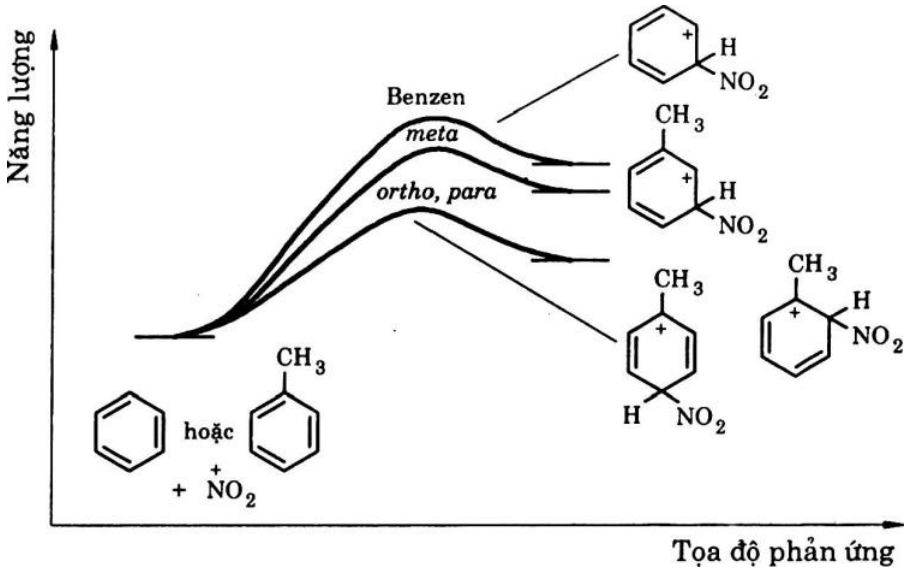
Phức σ của sự thế *meta* có điện tích dương phân bố ở ba nguyên tử cacbon bậc hai. Phức trung gian này có năng lượng tương tự với phức trung gian khi thế vào benzen. Vì vậy, sự thế *meta* vào toluen không làm tăng tốc độ mạnh như đã thấy ở vị trí *ortho* và *para*.

Tấn công *meta*



2° 2° 2°

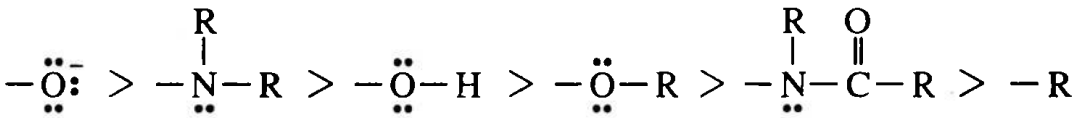
Nhóm metyl trong toluen là nhóm đẩy electron, nó làm bền phức xichma trung gian và trạng thái chuyển tiếp quyết định tốc độ phản ứng. Hiệu ứng làm bền lớn khi nó ở vị trí *ortho* và *para* so với nhóm thế và giải tỏa điện tích dương ở nguyên tử cacbon bậc ba. Khi thế ở vị trí *meta*, điện tích dương không được giải tỏa ở nguyên tử cacbon bậc ba, nhóm metyl ít tham gia vào việc làm bền phức xichma. Giản đồ năng lượng của phản ứng nitro hóa benzen và toluen được trình bày ở hình 4.8.



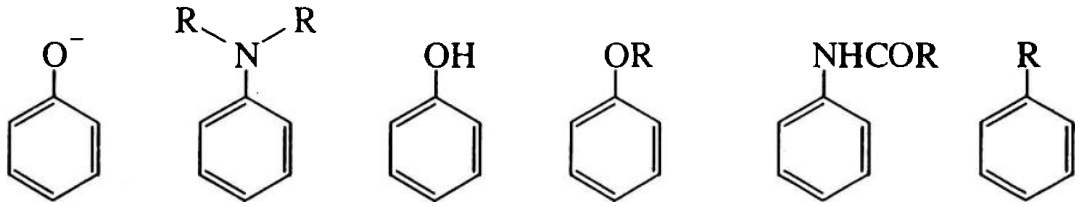
Hình 4.8 Giản đồ năng lượng phản ứng thế electrophin vào benzen và toluen

Như vậy, nhóm thế có sẵn trong vòng có ảnh hưởng đến khả năng phản ứng (làm tăng hay giảm tốc độ thế) và hướng tác nhân thế vào vị trí nhất định đối với nhóm thế (định hướng *ortho*, *para* hoặc *meta*). Các nhóm thế có hiệu ứng +I hoặc +C (hoặc cả hai) có tác dụng đẩy electron vào nhân thơm làm hoạt hóa nhân thơm và định hướng vào *ortho* và *para*.

Nhóm thế :

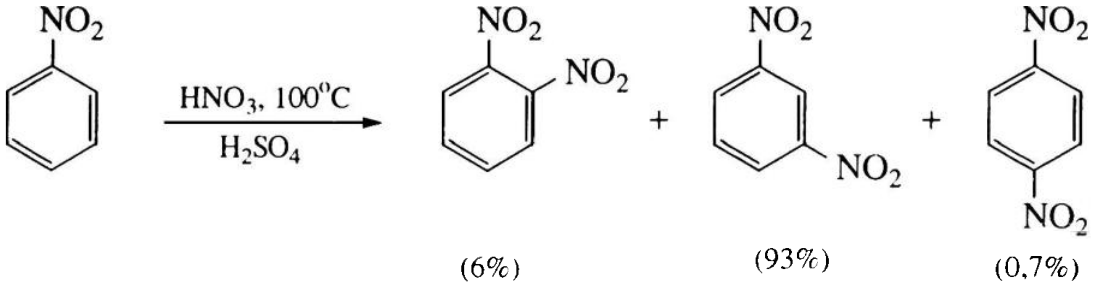


Hợp chất :



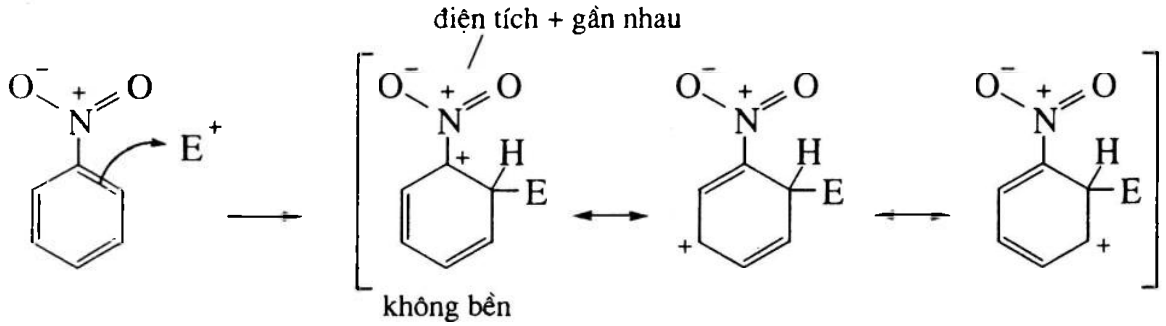
Phenoxit > anilin > phenol > phenylete > anilit > ankylbenzen

Bây giờ ta hãy xét phản ứng thế vào hợp chất có nhóm thế hút electron, thí dụ nitrobenzen. Nitrobenzen tiếp nhận phản ứng thế electrophin kém benzen 100.000 lần. Để nitro hóa nitrobenzen cần phải có axit nitric đặc và axit sunfuric đặc ở nhiệt độ gần 100°C. Quá trình nitro hóa xảy ra chậm, cho đồng phân *meta* là sản phẩm chính.

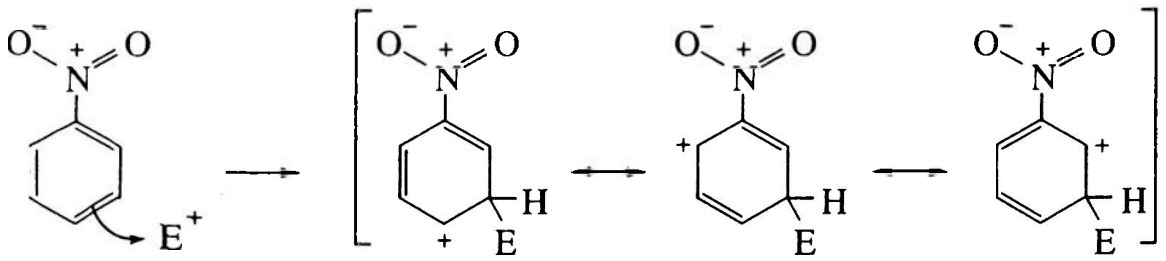


Chúng ta đã thấy nhóm thế ở vòng benzen có ảnh hưởng lớn nhất đến nguyên tử cacbon *ortho* và *para*. Nhóm thế đẩy electron hoạt hóa chủ yếu vị trí *ortho* và *para*, nhóm thế hút electron (thí dụ nhóm nitro) phản hoạt hóa chủ yếu vị trí *ortho* và *para*. Sự phản hoạt hóa chọn lọc này cho phép vị trí *meta* hoạt động hơn và có định hướng *meta*, nghĩa là vị trí *meta* phản hoạt hóa ít hơn *ortho* và *para* nên được thế vào *meta*. Phản ứng sau đây sẽ cho ta thấy vì sao hiệu ứng phản hoạt hóa mạnh nhất ở vị trí *ortho* và *para*. Mỗi phức xichma có điện tích dương nằm ở ba nguyên tử cacbon. Sự thế vào *orho* và *para* gây điện tích dương ở ngay nguyên tử cacbon mà nhóm nitro đính vào, trạng thái năng lượng này sẽ không bền.

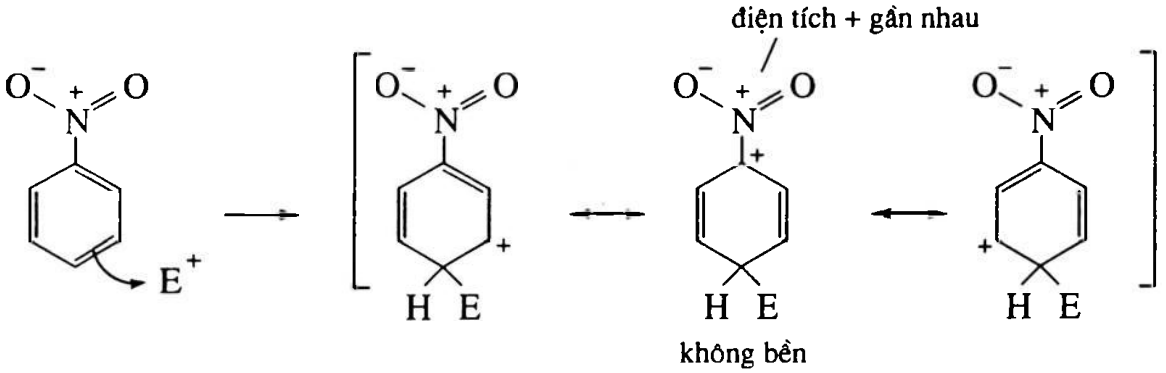
Sự tấn công *ortho* :



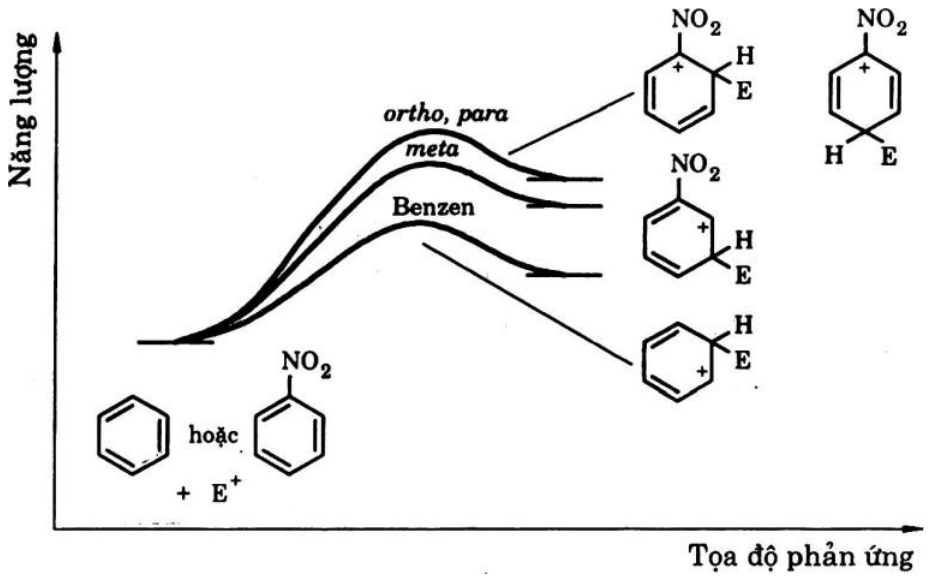
Sự tấn công *meta* :



Sự tấn công *para* :

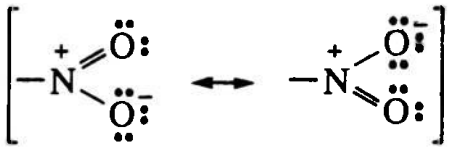
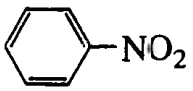
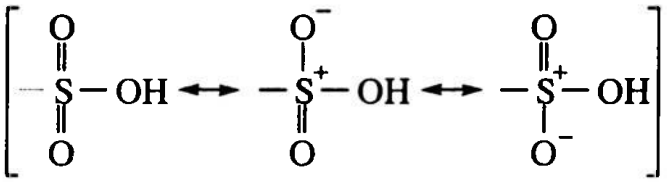
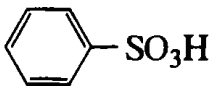
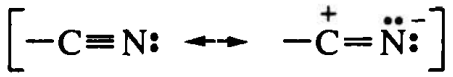
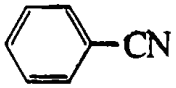
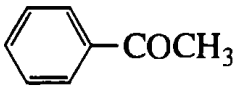
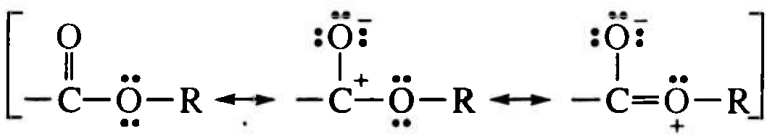
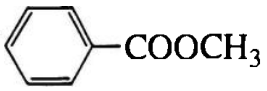
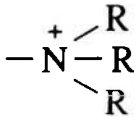
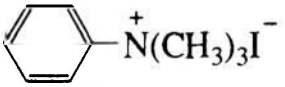


Ở phức σ của sự thế *meta*, cacbon liên kết với nhóm nitro không mang điện tích dương nên trạng thái này bền hơn. Kết quả là nitrobenzen phản ứng chủ yếu ở vị trí *meta*. Như vậy nhóm nitro là nhóm phản hoạt hóa và định hướng *meta*. Giản đồ năng lượng của phản ứng nitro hóa nitrobenzen và benzen được trình bày ở hình 4.9. Năng lượng hoạt hóa cao của phản ứng thế vào nitrobenzen ở tất cả các vị trí, kết quả là tốc độ phản ứng chậm hơn so với phản ứng thế vào benzen.



Hình 4.9 Giản đồ năng lượng của phản ứng thế electrophin vào benzen và nitrobenzen

Nhóm thế phản hoạt hóa, định hướng *meta* :

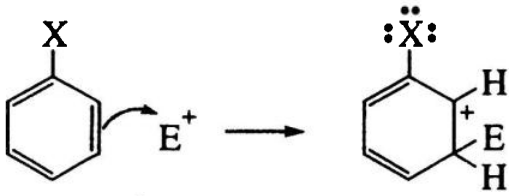
Nhóm thế	Cấu trúc cộng hưởng	Thí dụ
$-NO_2$ nitro		 nitrobenzen
$-SO_3H$ sunfo		 axit benzensunfonic
$-C\equiv N$ xian		 benzonitrin
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ andehit hoặc xeton		 axetophenon
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$ este		 metyl benzoat
$-\overset{+}{N}R_3$ muối amoni bậc bốn		 trimetylanilin iođua

Bên cạnh hai loại nhóm thế kể trên, hợp chất halogenbenzen là một trường hợp ngoại lệ. Halogen là nhóm thế phản hoạt hóa nhân thơm nhưng nó định hướng *ortho, para*. Điều này được giải thích như sau : halogen có độ âm điện mạnh (– I) kéo electron làm cho nhân benzen nghèo electron, mặt khác halogen có electron không liên kết nên đẩy electron vào nhân. Hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp là trái ngược nhau. Liên kết cacbon-halogen phân cực mạnh với nguyên tử cacbon ở đầu dương của lưỡng cực. Sự phân cực này kéo mật độ electron ra khỏi vòng benzen làm cho nó ít hoạt động với phản ứng thế electrophin.

Nếu tác nhân electrophin phản ứng ở vị trí *ortho* hoặc *para* thì điện tích dương của phức xichma sẽ phân bố ở nguyên tử cacbon gắn với halogen. Cặp electron không liên kết từ halogen sẽ tham gia giải tỏa và biến thành halogen mang điện tích để cho cấu trúc ion haloni, phức này bền.

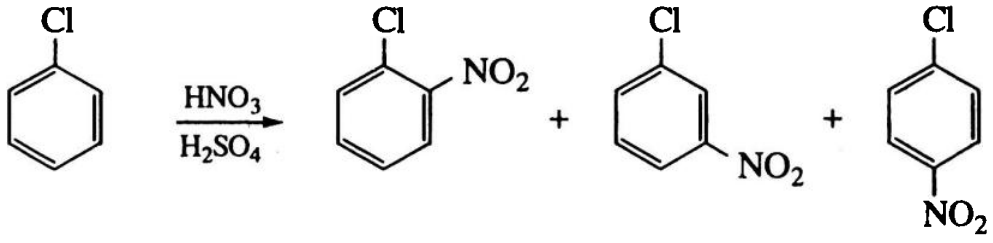
ion haloni ion haloni

Phản ứng ở vị trí *meta* thì điện tích dương của phức xichma không được giải tỏa và không tạo thành ion haloni nên phức không bền.



không phải ion haloni

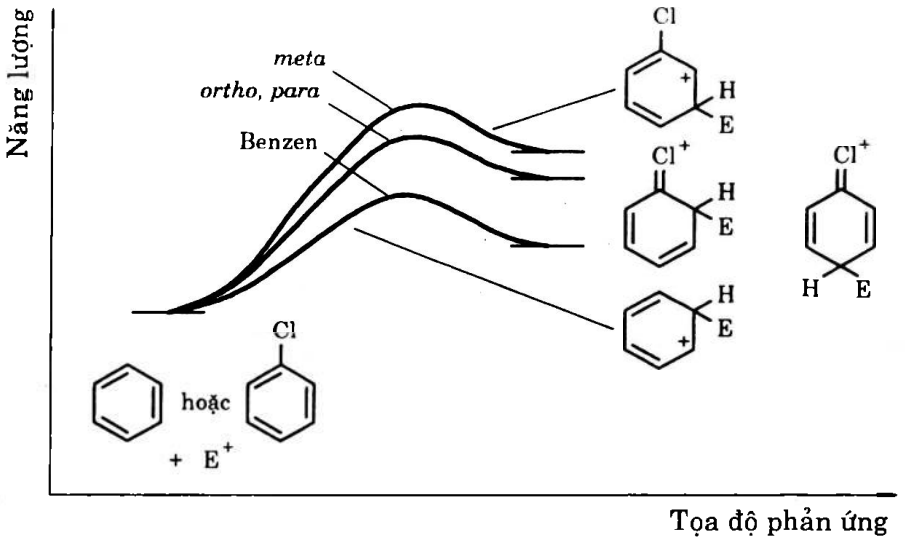
Phản ứng nitro hóa clobenzen chậm hơn nitro hóa benzen khoảng 30 lần và tỉ lệ các sản phẩm như sau :



(35%) (1%) (64%)

Giản đồ năng lượng trạng thái chuyển tiếp của sự tấn công electrophin vào benzen và clobenzen được dẫn ra ở hình 4.10. Năng lượng cao liên quan đến phản ứng của clobenzen, đặc biệt là sự tấn công ở vị trí *meta*.

Chúng ta có thể nhớ lại các nhóm thế hoạt hóa và phản hoạt hóa cũng như sự định hướng của chúng vào *ortho, para* và *meta* như trong bảng 4.3.



Hình 4.10 Giản đồ năng lượng của phản ứng thế electrophin vào benzen và clobenzen

Bảng 4.3 Các loại nhóm định hướng

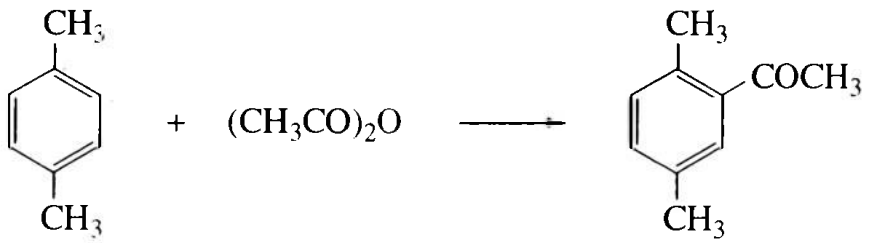
+ C	+ I	Halogen	Cacbonyl	Nhóm khác
$-\ddot{N}H_2$	– R (ankyl)	– F	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$	$-SO_3H$
$-\ddot{O}H$		– Cl	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$	$-C\equiv N$
$-\ddot{O}R$	(aryl)	– Br	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR$	$-NO_2$
$-\ddot{N}HCOCH_3$		– I		$-\overset{+}{N}R_3$
Định hướng *ortho, para*			Định hướng *meta*	
Hoạt hóa		**Phản hoạt hóa**		

h) Hiệu ứng đa nhóm thế

Trong trường hợp ở nhân thơm có sẵn hai nhóm thế thì cả hai nhóm này đều có ảnh hưởng đến hoạt độ của nhân và đến vị trí của nhóm thế thứ ba vào sau.

Nếu có hai nhóm ankyl giống nhau, thí dụ xilen, ta có được các sản phẩm sau :

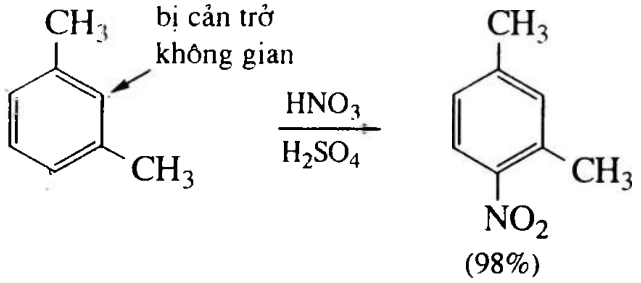
Với *p*-xilen



2,5-Đimetylaxetophenon

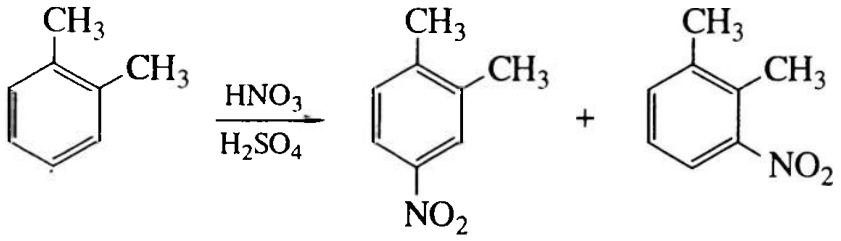
(99%)

Với *m*-xilen



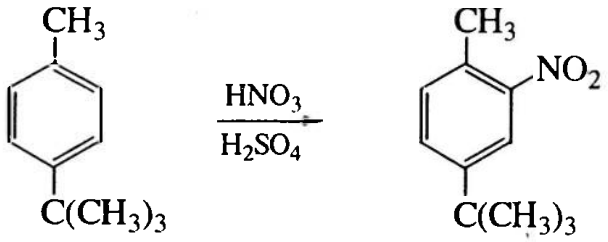
(98%)

Với *o*-xilen thì các nhóm hoạt hóa như nhau nên sẽ cho hỗn hợp sản phẩm thế :



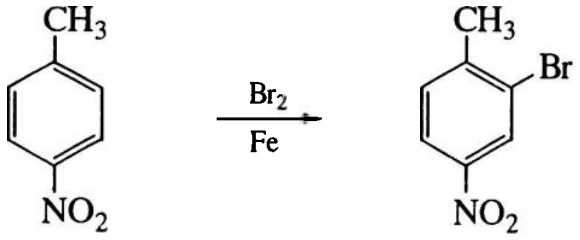
(58%) (42%)

Nếu hai nhóm ankyl khác nhau thì tác nhân electrophin sẽ tấn công vào vị trí nào ít bị án ngữ không gian.



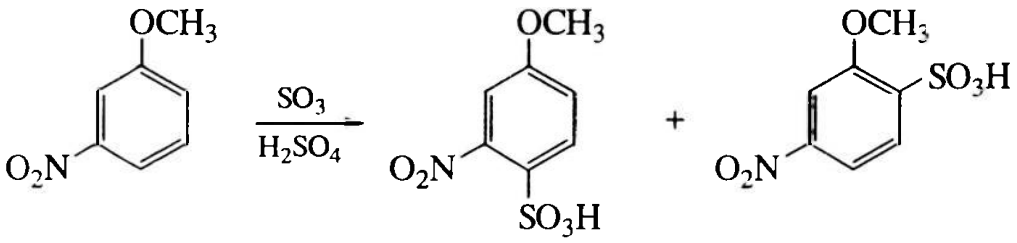
(88%)

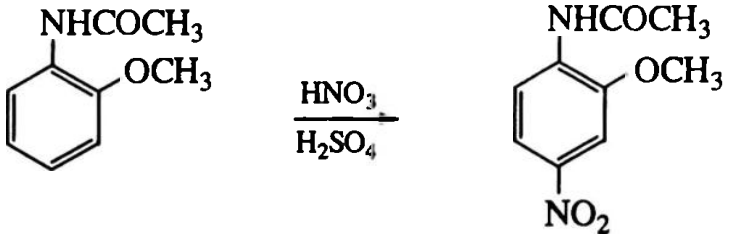
Nếu hai nhóm hoạt hóa và phản hoạt hóa cùng định hướng vào một vị trí thì nhóm thế thứ ba vào sau không có gì phải tranh cãi, thí dụ brom hóa *p*-nitrotoluen sẽ nhận được 2-brom-4-nitrotoluen với hiệu suất 86 – 90%.



(88%)

Nhưng nếu hai nhóm định hướng vào các vị trí khác nhau thì tác nhân thế thường sẽ chịu sự chi phối của nhóm hoạt hóa ; nếu hai nhóm cùng là nhóm hoạt hóa thì nhóm có ảnh hưởng mạnh hơn sẽ quyết định.



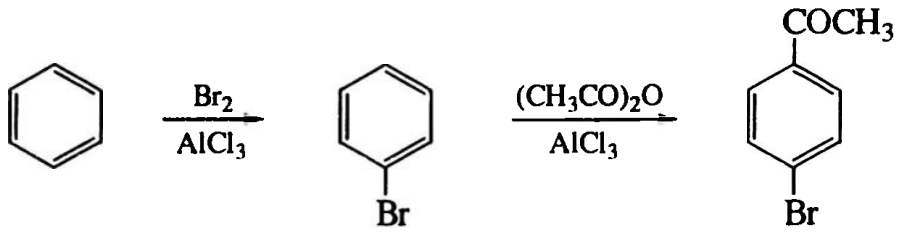


i) Tổng hợp chọn lọc vùng của hợp chất thơm hai nhóm thế

Chúng ta đã xét sự định hướng của nhóm thế có sẵn trong nhân thơm, bây giờ ta xét đến thứ tự đưa các nhóm thế như thế nào để được dẫn xuất hai nhóm thế với hiệu suất tốt nhất và theo yêu cầu đề ra. Thí dụ cần điều chế riêng rẽ hai chất *m*-bromaxetophenon và *p*-bromaxetophenon từ benzen. Cả hai tổng hợp đều cần giai đoạn axetyl hóa Friđen-Crap và giai đoạn brom hóa, nhưng sản phẩm chính phụ thuộc vào thứ tự thực hiện hai giai đoạn nói trên. Khi đưa nhóm axetyl (định hướng *meta*) vào trước thì sẽ thu được *m*-bromaxetophenon.

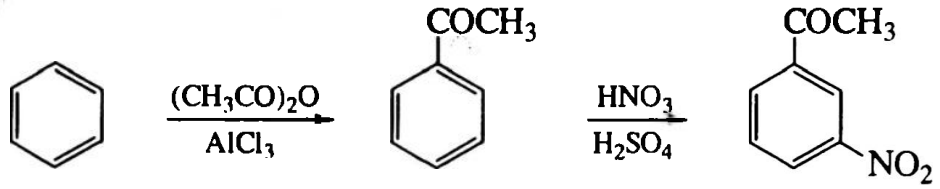
(76 - 83%) (59%)

Khi đưa brom (định hướng *ortho*, *para*) vào trước, sản phẩm chính sẽ là *p*-bromaxetophenon (có một ít đồng phân *ortho* được tách ra bằng chưng cất).

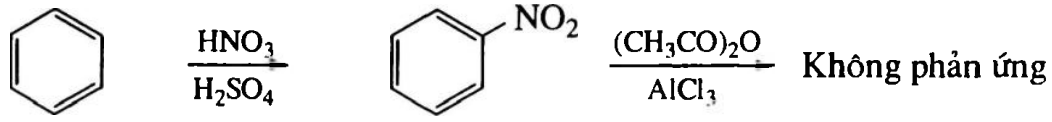


(65 - 75%) (69 - 79%)

Một thí dụ khác là điều chế *m*-nitroaxetophenon từ benzen. Mặc dầu hai nhóm thế đều định hướng *meta* nhưng thực tế chỉ tổng hợp theo một cách là axyl hóa Friđen-Crap trước rồi sau đó nitro hóa, nếu làm ngược lại, nghĩa là nitro hóa trước thì phản ứng không xảy ra đến kết quả cuối cùng.



(76 - 83%) (55%)

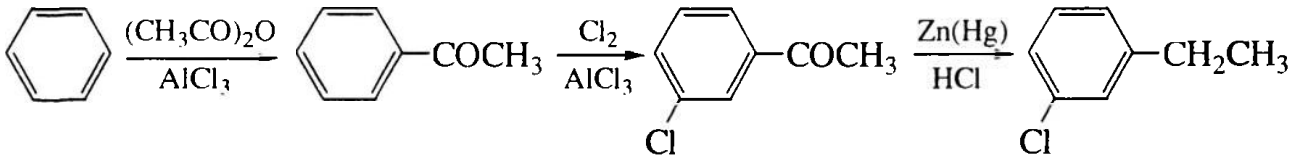


(95%)

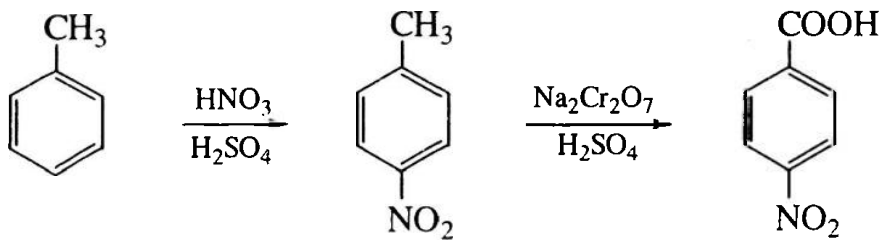
Không thể tiến hành axyl hóa cũng như ankyl hóa theo Friđen-Crap vào nitrobenzen. Sự có mặt nhóm thế phản hoạt hóa mạnh như nhóm nitro ở nhân thơm làm giảm hoạt tính

của nó nên phản ứng Friđen-Crap không thực hiện được. Nitrobenzen ít hoạt động nên đôi khi người ta dùng làm dung môi cho phản ứng Friđen-Crap. Các vòng thơm ít hoạt động hơn, monohalobenzen không bị ankyl hóa hoặc axyl hóa ở điều kiện phản ứng Friđen-Crap.

Đôi khi sự định hướng của hai nhóm thế ngăn cản sự tổng hợp trực tiếp. Thí dụ *m*-cloetylbenzen có hai nhóm thế cùng định hướng *ortho*, *para*, không thể điều chế thành đồng phân *meta* trực tiếp từ clobenzen hoặc etylbenzen. Trong trường hợp này chúng ta phải tiến hành thế electrophin vào nhân thơm hai lần với các nhóm chức khác nhau để nhận được hợp chất mong muốn. Vấn đề mấu chốt là có thể thay nhóm etyl lúc đầu bằng axetyl hóa Friđen-Crap, sau đó khử theo Clemmensen hoặc Vonfơ-Kisne (Wolff-Kishner). Nếu tiến hành clo hóa trước khi khử thì nhóm axetyl sẽ định hướng *meta*, như vậy ta thu được cấu trúc thế đúng như dự đoán.



Tương tự như thế, muốn điều chế axit *p*-nitrobenzoic xuất phất từ toluen như sau :



(82 - 86%)

k) Tốc độ phần, độ chọn lọc

Sự đánh giá định lượng ảnh hưởng định hướng của nhóm thế dựa trên giá trị tính được, thường gọi là tốc độ phần. Thuật ngữ này do Ingon đưa ra trong những năm 30 của thế kỉ 20. Tốc độ phần là tỉ lệ tốc độ phản ứng thế vào vị trí *ortho*, *meta* hoặc *para* của phân tử C_6H_5X so với tốc độ phản ứng thế vào nhân benzen không thế C_6H_6. Thí dụ trong anhiđrit axetic ở 30°C, nitro hóa toluen nhanh hơn nitro hóa benzen 27 lần và tạo thành 58,1% *o*-nitrotoluen ; do đó yếu tố tốc độ phần đối với sự thế *ortho* của toluen (f_o) bằng 47 được tính theo công thức :

$$f_o = 27.\frac{58,1}{100}.\frac{6}{2} = 47$$

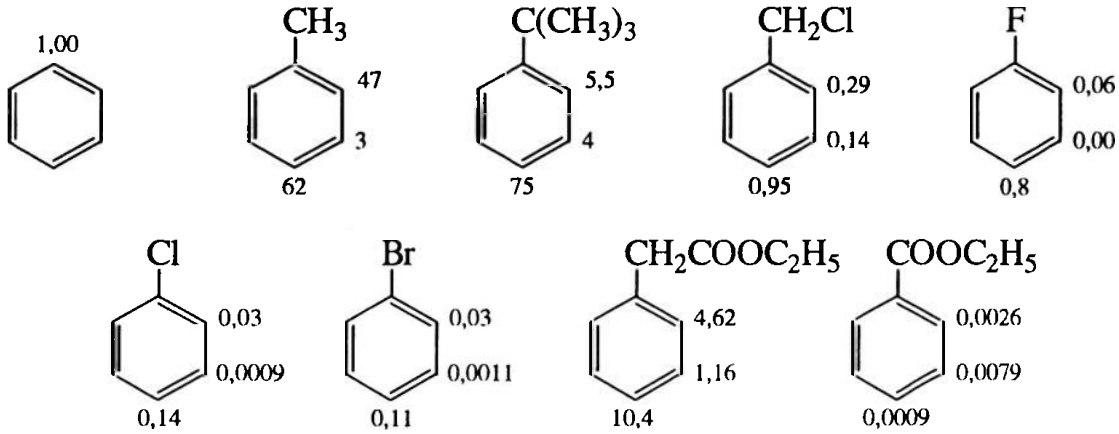
$\frac{6}{2}$ được gọi là hiệu chỉnh thống kê (trong 6 vị trí ở vòng thơm của toluen có hai vị trí *ortho*).

Cũng trong phản ứng này tạo thành 38,2% đồng phân *para* và 3,7% đồng phân *meta*. Từ đó ta có :

$$f_p = 27.\frac{38,2}{100}.\frac{6}{1} = 62 \quad \text{và} \quad f_m = 27.\frac{3,7}{100}.\frac{6}{2} = 3$$

Đối với tất cả các vị trí trong toluen, tốc độ phần đều lớn hơn đơn vị, điều đó nói lên rằng phản ứng thế vào toluen dễ hơn vào benzen.

Dưới đây là các tốc độ phần của phản ứng nitro hóa các dẫn xuất một lần thế của benzen :



Các dữ kiện này hoàn toàn phù hợp với sự định hướng định tính mà ta đã biết. Các hợp chất halogenbenzen là ít hoạt động, phản hoạt hóa mạnh nhất ở *meta*. Nhóm clometyl rất lí thú, bởi vì nhờ có nhóm metyl hoạt hóa nên làm giảm bớt tính phản hoạt hóa của clo. Kết quả là vị trí *ortho* và *para* phản hoạt hóa ít hơn *meta*. f_o của *tert*-butylbenzen giảm nhiều so với toluen là do hiệu ứng không gian.

Tốc độ phần cho thông tin rất quan trọng về hai khía cạnh liên quan chặt chẽ với nhau của khả năng phản ứng là độ chọn lọc giữa các phân tử (cơ chất) và độ chọn lọc nội phân tử (vị trí). Tốc độ phần xác định tính chọn lọc của mỗi một tác nhân electrophin cụ thể đối với cơ chất khác nhau. Một số tác nhân electrophin có độ chọn lọc giữa các phân tử cao vì được phát hiện sự khác nhau lớn về tốc độ thế do phụ thuộc vào bản chất nhóm thế trong vòng. Ngược lại, một số tác nhân khác lại có độ chọn lọc giữa các phân tử rất thấp. Độ chọn lọc giữa các phân tử thấp đặc trưng cho các tác nhân electrophin mạnh, trong khi đó tác nhân electrophin yếu thể hiện độ chọn lọc giữa các phân tử cao. Do đó tốc độ phần phải cao đối với tác nhân electrophin yếu và thấp đối với tác nhân electrophin mạnh.

Tốc độ phần cũng phản ánh độ chọn lọc vị trí của sự thế vào *ortho*, *meta*, *para* ; độ chọn lọc này cũng phụ thuộc vào bản chất của tác nhân electrophin. Nói cách khác, tốc độ phần phản ánh mối liên hệ của độ chọn lọc nội phân tử với tác nhân electrophin. Tồn tại sự tương quan của độ chọn lọc giữa các phân tử và độ chọn lọc nội phân tử đối với tác nhân electrophin có bản chất khác nhau. Tác nhân electrophin yếu có độ chọn lọc giữa các phân tử cao, được đặc trưng bằng độ chọn lọc nội phân tử cao. Tác nhân electrophin có khả năng phản ứng cao, thể hiện độ chọn lọc giữa các phân tử và nội phân tử thấp.

Để định lượng sự mô tả độ chọn lọc của tác nhân electrophin người ta đề nghị thêm một thông số nữa, đó là yếu tố chọn lọc S_f, biểu diễn tỉ lệ loga của f_p / f_m đối với sự thế trong toluen.

$$S_f = \log \frac{f_p \text{toluen}}{f_m \text{toluen}}$$

Bảng 4.4 Tốc độ tương đối của phản ứng, tốc độ phần f_o, f_p, f_m và độ chọn lọc S_f của các phản ứng thế electrophin quan trọng nhất vào toluen (so với benzen)

Phản ứng	K_{td}	f_o	f_p	f_m	S_f
Brom hóa Br_2/CH_3COOH, 25°C	606	600	2420	5,5	2,644
Clo hóa Cl_2/CH_3COOH, 25°C	344	617	820	4,95	2,219
Axetyl hóa, CH_3COCl $AlCl_3$, $ClCH_2CH_2Cl$, 25°C	128	4,5	749	4,8	2,195
Benzoyl hóa, C_6H_5COCl $AlCl_3$, $ClCH_2CH_2Cl$, 25°C	117	32,6	626	4,9	2,107
Đơteri hóa D_2O, CF_3COOD, 70°C	156	253	421	3,8	2,044
Proton hóa HF, BF_3, heptan, 20°C	59,5	103	145	3,1	1,670
Brom hóa HOBr, $HClO_4$, 50% đioxan trong nước, 25°C	36	76	59	2,5	1,373
Clo hóa HOBr, $HClO_4$, 50% đioxan trong nước, 25°C	20,6	134	32	4,0	1,311
Nitro hóa HNO_3 / CH_3NO_2, 25°C	20,5	38,9	45,7	2,3	1,363
Sunfo hóa $C_6H_5SO_2Cl$, $AlCl_3$, 25°C	7,7	6,8	30,2	2,1	1,160
Mecuri hóa $Hg(OAc)_2$, AcOH, 25°C	6,5	5,7	23	2,2	1,014
Metyl hóa CH_3Br, $GaBr_3$, toluen, 25°C	5,5	9,5	11,8	1,7	0,842
Isopropyl hóa $(CH_3)_2CHBr$, $GaBr_3$, toluen	1,75	1,8	5,1	1,4	0,554
tert-Butyl hóa $(CH_3)_3CBr$, $GaBr_3$, toluen, 25°C	1,6	0,0	6,6	1,6	0,625

Yếu tố này dùng trong trường hợp xác định được chính xác f_m đối với toluen. Giá trị S_f cao nghĩa là f_p cao, đặc trưng cho tác nhân electrophin có độ chọn lọc giữa các phân tử và nội phân tử cao. Giá trị S_f và f_p thấp đặc trưng cho tác nhân electrophin có khả năng phản ứng rất cao. Các tốc độ tương đối (nghĩa là K_{toluen}/K_{benzen}), tốc độ phần và độ chọn lọc của một số phản ứng thế quan trọng vào toluen được dẫn ra ở bảng 4.4.

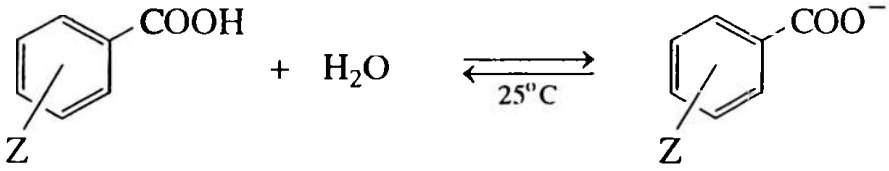
Độ hoạt động của tác nhân electrophin tăng từ brom phân tử trong axit axetic cho đến phức của *tert*-butyl bromua với gali tribromua trong phản ứng ankyl hóa Friđen-Crap. Độ chọn lọc cao nhất đối với tác nhân electrophin nằm ở phần trên của bảng đó là brom, clo phân tử, tác nhân axyl hóa. Ankyl hóa theo Friđen-Crap, nói chung ít chọn lọc. Khi ankyl hóa toluen bằng phức ankyl halogenua với gali bromua sẽ tạo thành 21 – 33% đồng phân *meta*, trong khi đó brom hóa và clo hóa trong axit axetic thì đồng phân *meta* không vượt quá 0,3%.

l) Phương trình Hammet

Như chúng ta đã biết, khả năng phản ứng của các chất liên quan đến thành phần, công thức cấu tạo và sự có mặt của các nhóm thế xác định. Từ đó có thể kết luận rằng : có lẽ tồn tại một phương trình tổng quát nào đó gắn liền tốc độ phản ứng của các chất tương tự trong quá trình xảy ra theo cùng một cơ chế. Phương trình đó đã được L. Hammet đề xuất những năm 1930. Ở đây chúng ta xét xem sự đưa thêm nhóm thế vào nhân benzen ảnh hưởng như thế nào đến tính chất axit bazơ của hợp chất trong một dung môi cho sẵn.

l_1) Cân bằng axit - bazơ

Khảo sát sự phân li của dãy các axit benzoic thế ở *meta* và *para* trong nước ở 25°C phụ thuộc vào bản chất và vị trí nhóm thế Z.



(4.1)

Giả thiết ảnh hưởng của nhóm thế Z đến tính axit của axit benzoic là thước đo của một tính chất nào đó của Z (chưa vội quan tâm đó là tính chất gì). Kí hiệu tính chất đó là σ và định nghĩa σ là hiệu của tính axit của axit benzoic (không thế) và axit benzoic thế.

$$\sigma_Z = pK_a(C_6H_5COOH) - pK_a(ZC_6H_4COOH)$$

hoặc

$$\sigma_Z = \lg K_a(ZC_6H_4COOH) - \lg K_a(C_6H_5COOH)$$

Nếu $\sigma_Z > 0$ có nghĩa là tính axit tăng khi đưa nhóm thế Z vào nhân. Nếu khả năng tiếp nhận điện tích âm sinh ra trong nhóm cacboxylat (COO^-) của nhóm thế Z tăng thì tính axit tăng. Như vậy $\sigma_Z > 0$ ứng với nhóm thế hút electron. Tương tự nếu Z có $\sigma_Z < 0$, có nghĩa là Z làm giảm tính axit của axit benzoic, ứng với nhóm thế đẩy electron. Thí dụ :

Z	H	*m*-OCH_3	*m*-F	*m*-NO_2	*p*-NO_2	*p*-CH_3	*p*-OCH_3
$pK_a(ZC_6H_4COOH)$	4,20	4,09	3,86	3,49	3,42	4,37	4,48
σ_Z	0	0,12	0,34	0,71	0,78	– 0,17	– 0,27

Các giá trị khác của σ_Z được dẫn ra ở bảng 4.5.

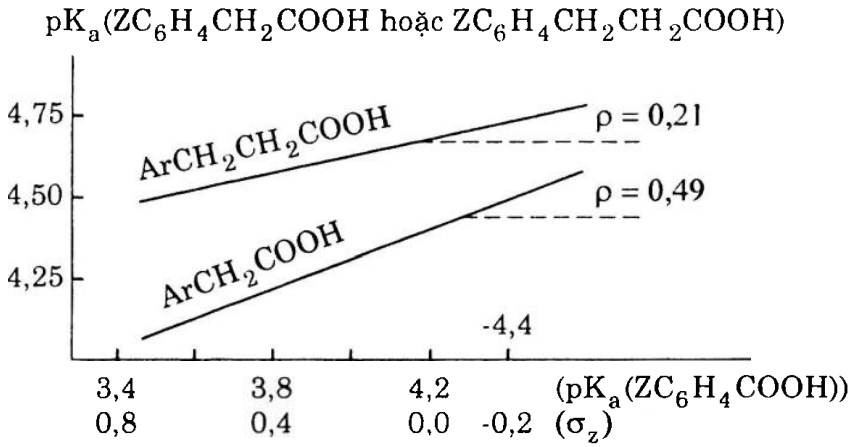
Bây giờ ta xét ảnh hưởng của chính các nhóm thế đó đến sự phân li của axit phenylaxetic thế và axit 3-phenylpropionic thế.

$$ZC_6H_4CH_2COOH + H_2O \underset{25^oC}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} ZC_6H_4CH_2COO^- + H_3O^+$$

$$ZC_6H_4CH_2CH_2COOH + H_2O \underset{25^oC}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} ZC_6H_4CH_2CH_2COO^- + H_3O^+$$

Trong các axit này vòng benzen với nhóm thế Z nằm cách xa nhóm cacboxyl từ một đến hai nhóm CH_2. Nếu dựng đồ thị $pK_a(ZC_6H_4CH_2COOH)$ và $pK_a(ZC_6H_4CH_2CH_2COOH)$ phụ thuộc vào $pK_a(ZC_6H_4COOH)$ (tương đương với sự phụ thuộc σ) thì đường biểu diễn là những đường thẳng ứng với phương trình :

$$\lg K_a\left[ZC_6H_4(CH_2)_nCOOH\right] = \sigma_Z + \text{const} \;\; ; \;\; (n = 0,1,2)$$



Hình 4.11 Sự phụ thuộc của pK_a của các axit phenylaxetic và phenylpropionic thế vào pK_a của axit benzoic với cùng một loại nhóm thế

Vì $\sigma_{Z=H} = 0$, do đó const = $\lg K_a(ZC_6H_4(CH_2)_nCOOH)$, nghĩa là với tất cả các axit thì

$$\lg \frac{K_a(\text{axit thế})}{K_a(\text{axit không thế})} = \sigma_Z\rho$$

hoặc

$$pK_a\,(\text{axit không thế}) - pK_a\,(\text{axit thế}) = \sigma_Z\rho \qquad (4.2)$$

trong đó ρ là độ dốc của các đường thẳng trên hình 4.11. (ρ = 0,49 đối với $ArCH_2COOH$; ρ = 0,21 đối với $ArCH_2CH_2COOH$).

Bảng 4.5 Các hằng số nhóm thế (σ Hammet) được xác định từ phương trình (4.1)

Nhóm thế	σ		Nhóm thế	σ	
	meta-	*para-*		*meta-*	*para-*
$-CH_3$	−0,06	−0,17	$-OH$	0,13	−0,38
$-C_2H_5$	−0,07	−0,15	$-OCH_3$	0,11	−0,28
$-CH(CH_3)_2$	−0,07	−0,15	$-OC_2H_5$	0,10	−0,24
$-C(CH_3)_3$	−0,10	−0,20	$-OC_6H_5$	0,25	−0,32
$-CH_2C_6H_5$	−0,18	−0,11	$-OCF_3$	0,40	0,35
$-C\equiv CH$	0,20	0,23	$-OCOCH_3$	0,39	0,31
$-C_6H_5$	0,06	~0	$-F$	0,34	0,06
$-CH_2Si(CH_3)_3$	−0,16	−0,21	$-Cl$	0,37	0,20
$-CH_2OCH_3$	0,02	0,03	$-Br$	0,39	0,23
$-CH_2OC_6H_5$	0,03	0,07	$-I$	0,35	0,28
$-CHO$	0,36	0,44	$-Si(CH_3)_2$	−0,04	−0,07
$-COOH$	0,35	0,44	$-SH$	0,25	0,15
$-C$	0,56	0,66	$-SCH_3$	0,15	0
$-CF_3$	0,43	0,54	$-CF_3$	0,40	0,05
$-CF(CF_3)_2$	0,37	0,53	$-SOCH_3$	0,52	0,49
$-NH_2$	−0,16	−0,66	$-SO_2CH_3$	0,60	0,72
$-N(CH_3)_2$	−0,15	−0,63	$-\overset{+}{S}(CH_3)_3$	1,00	0,90
$-N(CF_3)_2$	0,40	0,53	$-SF_5$	0,61	0,68
$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	0,88	0,82	$-IO_2$	0,70	0,76
$-N_3$(azit)	0,37	0,08			
$-N=NC_6H_5$	0,30	0,35			
$-N\equiv N$	1,76	1,96			
$-NO_2$	0,71	0,78			
$-HCOCH_3$	0,21	~0			
$-HCOCH_3$	0,35	0,14			

Phương trình (4.2) ứng dụng tốt cho sự phân li axit xinamic, axit arylphotphinic ($ZC_6H_4PO_3H_2$) và nhiều phản ứng khác của các dẫn xuất của benzen, không nhất thiết liên quan đến sự chuyển dịch proton. Thí dụ lg hằng số thủy phân etyl benzoat có nhóm thế ở vị trí *meta* và *para* cũng liên quan với lg hằng số ion hóa của axit benzoic có nhóm thế tương tự.

Như vậy, phương trình (4.2) có thể khái quát cho mọi cân bằng :

$$\lg \frac{K_Z}{K_o} = \sigma_Z \rho \qquad (4.3)$$

trong đó : K_o - hằng số cân bằng của dẫn xuất benzen không thế,

K_z - hằng số cân bằng của dẫn xuất benzen thế *meta* và *para* trong cùng phản ứng.

Phương trình (4.3) được gọi là phương trình Hammet, trong đó có mặt hai thông số. σ_z được gọi là hằng số nhóm thế, là thước đo ảnh hưởng của Z đến pK_a của axit benzoic. ρ được gọi là hằng số phản ứng, là thước đo độ nhạy cảm tương đối của phản ứng khảo sát đối với việc đưa nhóm thế Z vào vòng benzen (đối với phản ứng phân li axit benzoic trong nước ở 25°C theo định nghĩa $\rho = 1$).

l_2) Hằng số σ và ρ

Sự ion hóa axit benzoic thuận lợi hơn khi có nhóm thế hút electron và khó khăn hơn khi có nhóm thế đẩy electron. Vì axit mạnh có pK_a thấp, có nghĩa là đối với nhóm thế hút electron $\sigma > 0$, còn nhóm thế đẩy electron $\sigma < 0$. Như vậy, dấu σ ngược với dấu của hiệu ứng cảm ứng (I) và hiệu ứng liên hợp (C) của nhóm thế.

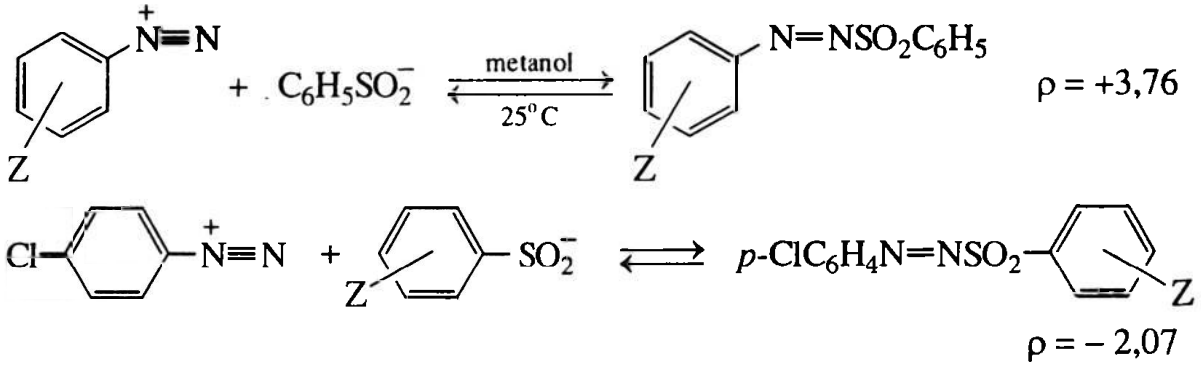
$\sigma > 0$ nếu nhóm thế thuộc kiểu – I hoặc – C hoặc – I > + C hoặc – C > + I trong trường hợp I và C ngược dấu.

$\sigma < 0$ nếu nhóm thế thuộc kiểu + C hoặc + I. Giá trị tuyệt đối của σ là thước đo lực của nhóm thế đẩy hoặc hút cặp electron. Đối với Z thế *meta* và *para* thì σ phụ thuộc vào phần đóng góp tương đối của các hiệu ứng liên hợp và cảm ứng và phần đóng góp của hiệu ứng trường (tương tác tĩnh điện trực tiếp giữa lưỡng cực Z và lưỡng cực của tâm phản ứng qua không gian). Đối với nhóm thế ở vị trí *ortho* so với tâm phản ứng, hiệu ứng không gian có vai trò lớn. Hiệu ứng không gian này phụ thuộc vào thể tích nhóm thế và thể tích trung tâm phản ứng, do đó không giống nhau khi đi từ phản ứng này đến phản ứng khác, vì vậy nói chung nhóm thế *ortho* không tuân theo phương trình Hammet. Nếu ρ và σ cùng dấu thì $\lg(K_Z/K_o) > 0$ và $K_Z > K_o$. Như vậy $\rho > 0$ chứng tỏ nhóm thế hút electron thuận lợi cho phản ứng. Giá trị tuyệt đối của ρ là thước đo độ nhạy cảm của phản ứng đối với ảnh hưởng của nhóm thế. Đối với axit phenylaxetic $\rho = 0{,}49$ có nghĩa là sự phân li ít nhạy cảm hơn khi có mặt nhóm thế so với sự phân li axit benzoic ($\rho = 1$ theo định nghĩa). Trong trường hợp axit 3-phenylpropionic $\rho = 0{,}21$ có nghĩa là độ nhạy cảm còn thấp hơn nữa. Điều này dễ hiểu vì trong axit phenylaxetic nhóm thế Z cách xa tâm phản ứng (– COOH) 1 nhóm CH_2, trong axit 3-phenylpropionic : cách 2 nhóm CH_2. Nếu đẩy xa nhóm thế khỏi tâm phản ứng đến vô tận thì $\rho = 0$.

Cần lưu ý rằng đối với sự phân li axit benzoic ρ tăng khi chuyển từ dung môi nước sang etanol và sang DMF. Trong các dung môi aproton lưỡng cực, giá trị ρ xấp xỉ như nhau.

Dung môi	H_2O	C_2H_5OH	DMF	CH_3CN	DMSO
ρ(ArCOOH)	1	1,85	2,36	2,41	2,48

Trong pha khí, giá trị ρ còn cao hơn nữa. Điều này liên quan đến sự giảm khả năng sonvat hóa proton của môi trường ; ρ < 0 xảy ra khi các nhóm thế đẩy electron thúc đẩy phản ứng. Thí dụ trong phản ứng của các cation arendiazoni với arensunfonat, khi đưa nhóm thế vào cation ta có ρ > 0, còn khi đưa nhóm thế vào anion ta có ρ < 0.

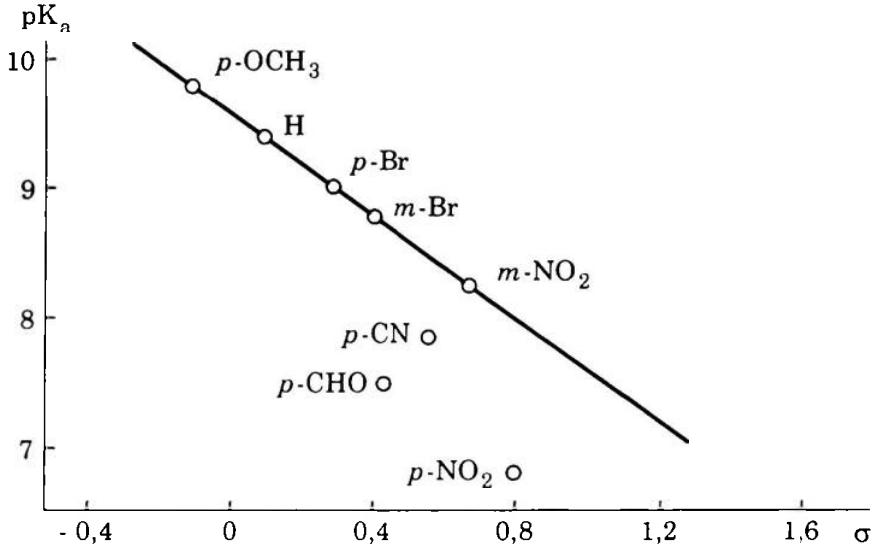


Điều này được giải thích là nhóm thế hút electron làm tăng lực axit Liuyt của ArN_2^+ nhưng làm giảm lực bazơ Liuyt của $ArSO_2^-$.

l_3) Các thông số biến thể của nhóm thế

Hằng số σ^-

Nếu dựng đồ thị Hammet đối với pK_a của phenol thế, sử dụng các giá trị σ_Z ở bảng 4.5 ta thấy rằng có một số điểm lệch hẳn khỏi đường thẳng (hình 4.12).

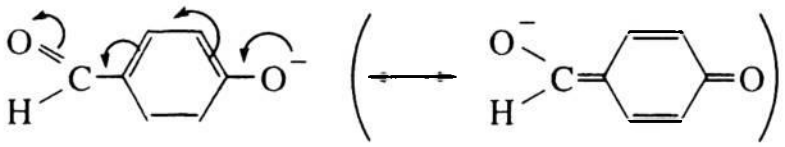


Hình 4.12 Giản đồ Hammet đơn giản của sự phân li các phenol thế trong nước ở 25°C

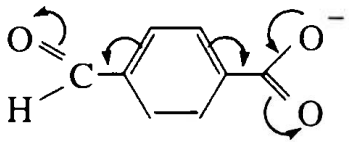
Sự sai lệch này có quy luật về cấu trúc : tất cả nhóm thế *meta* nằm trên đường thẳng, các nhóm thế *para* (+ C) cũng nằm trên đường thẳng, chỉ lệch khỏi đường thẳng các nhóm thế *para* (– C) : NO_2, CHO, CN... Những sai lệch này được giải thích là trong anion phenolat, nguyên tử oxi tích điện âm gắn trực tiếp với vòng benzen, trong khi đó trong anion của axit benzoic điện tích âm tách biệt với vòng benzen do có mặt nguyên tử cacbon

cacbonyl. Vì vậy nhóm thế – C có khả năng tương tác trực tiếp với nguyên tử oxi, hiệu ứng cộng hưởng mạnh.

Thí dụ :



Sự giải tỏa điện tích có tác dụng làm bền ion phenolat ở mức độ cao hơn so với trong ion aryl cacboxylat.

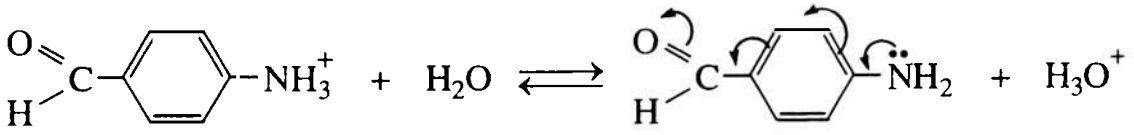


Như vậy, hằng số nhóm thế σ nhận được khi nghiên cứu sự phân li axit benzoic không áp dụng được cho mọi phản ứng, mà chỉ với các phản ứng, trong đó cách liên kết của trung tâm phản ứng với nhóm thế cũng giống như trong axit benzoic.

Đối với các phản ứng, trong đó mật độ electron π của trung tâm phản ứng liên hợp với nhóm thế hút electron thì áp dụng một thang khác của hằng số nhóm thế kí hiệu xich ma trừ (σ^-). Giá trị của σ^- được chọn sao cho pK_a của phenol thế với Z = NO_2, CHO, CN... rơi vào đường thẳng (hình 4.12). Các giá trị σ^- được dẫn ra ở bảng 4.6. Chúng có thể được sử dụng trong các trường hợp tương tự khác, thí dụ pK_a của ion anilini phù hợp với thang σ^- hơn là σ (ρ = 2,77). Đó là do sự liên hợp của cặp electron của nguyên tử nitơ giải phóng khỏi proton trong sản phẩm phản ứng – anilin tự do :

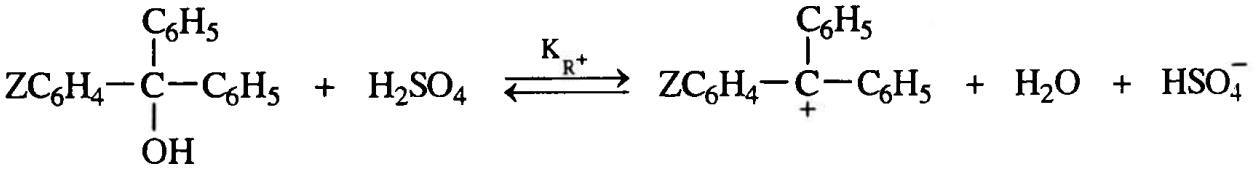
Bảng 4.6 Sự so sánh các hằng số σ và σ^- đối với nhóm thế *para*

Nhóm thế *para*	σ	σ^-	$\Delta\sigma = \sigma^- - \sigma$
$-NO_2$	0,78	1,27	0,49
– CN	0,70	0,88	0,18
$-C(=O)-CH_3$	0,48	0,84	0,36
$-C(=O)-C_2H_5$	0,45	0,74	0,29
$-C(=O)-H$	0,44	1,04	0,60
$-C(=O)-OH$	0,44	0,78	0,34
$-C\equiv CH$	0,23	0,52	0,29
$-C_6H_5$	~ 0	0,08	0,08



không liên hợp liên hợp mạnh

Nếu trong phản ứng, bên cạnh vòng benzen có mặt tâm cacbocation, thí dụ :



thì trong trường hợp, nếu Z là nhóm đẩy electron π (thí dụ *p*-OCH_3), hằng số cân bằng K_{R^+} sẽ lớn hơn so với cách tính dựa vào hằng số σ. Trong trường hợp này người ta sử dụng thang σ^+ (xích ma cộng).

Nói một cách khác, đối với hệ liên hợp trực tiếp ba thành phần (nhóm thế Z, vòng thơm và trung tâm phản ứng Y) nếu Y có hiệu ứng – C mạnh, Z là nhóm + C,

ta dùng hằng số σ^+ thay cho σ (về giá trị số học $\sigma^+ > \sigma$). Thí dụ :

$$\sigma^+_{p-N(CH_3)_2} = -1,7 \text{ trong khi } \sigma_{p-N(CH_3)_2} = -0,83$$

Phương trình Hammet không chỉ áp dụng đối với các quá trình cân bằng, mà còn áp dụng đối với tốc độ các phản ứng không thuận nghịch. Trong trường hợp này phương trình Hammet có dạng :

$$\lg\left(\frac{k_Z}{k_o}\right) = \sigma_Z \rho$$

trong đó : k_Z – hằng số tốc độ phản ứng của hợp chất có nhóm thế,

k_o – hằng số tốc độ phản ứng của hợp chất không có nhóm thế.

l_4) Phương trình Tap (Taft)

Trong những năm 1950 người ta đã đề xuất phương trình tương tự phương trình Hammet nhưng áp dụng cho các hợp chất thuần tuỷ mạch thẳng, không phải là dẫn xuất của benzen. Sử dụng các kết luận của Ingon từ những năm 1930, Tap đã so sánh trạng thái chuyển tiếp của các phản ứng thủy phân este của các axit cacboxylic mạch thẳng bằng axit và kiềm :

thủy phân axit thủy phân kiềm

và đã đưa ra các giả thiết sau :

1) Trong các phản ứng đó tương tác không gian là như nhau vì trạng thái chuyển tiếp chỉ khác nhau ở chỗ trường hợp đầu có 2 proton nhiều hơn so với trường hợp sau (điều này không hoàn toàn đúng vì sự sonvat hóa các trạng thái chuyển tiếp này có thể rất khác nhau).

2) Trong các hợp chất thuần túy mạch thẳng, các nhóm thế không thể hiện hiệu ứng liên hợp (± C). Nếu chấp nhận hai giả thiết này có thể kết luận, sự khác nhau về ảnh hưởng nhóm thế đến tốc độ thủy phân este trong xúc tác axit - bazơ được gây ra chỉ bởi hiệu ứng phân cực (tức cảm ứng) có ảnh hưởng trái ngược nhau đối với các phản ứng thủy phân $ZCH_2COOC_2H_5$

$$\lg\left(\frac{k_{CH_2Z}}{k_{CH_3}}\right)_B - \lg\left(\frac{k_{CH_2Z}}{k_{CH_3}}\right)_A = \sigma^*_{CH_2Z}\rho^*$$

trong đó : k_{CH_2Z} – hằng số tốc độ thủy phân $ZCH_2COOC_2H_5$

k_{CH_3} – hằng số tốc độ thủy phân etyl axetat ($CH_2Z = CH_3$)

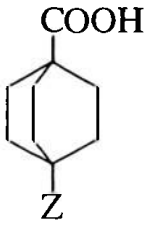
B và A tương ứng với xúc tác bazơ và axit

σ* (xích ma sao) – hằng số nhóm thế Tap cho ta hình dung về hiệu ứng phân cực của CH_2Z so với tiêu chuẩn khi CH_2Z là CH_3. Để cho đại lượng σ* có thể so sánh với các hằng số σ Hammet, Tap đã chọn hằng số phản ứng ρ* = 2,48. Hiện nay, thay cho hằng số σ* người ta dùng hằng số σ_I (xích ma cảm ứng) liên hệ với σ* bởi hệ thức đơn giản :

$$\sigma_I(Z) = 0{,}45\ \sigma^*(CH_2Z)$$

Hằng số σ_I phản ánh tốt nhất hiệu ứng cảm ứng thuần túy (khác với hằng số Hammet, đặc biệt với nhóm thế *para*, phản ánh tổng các hiệu ứng cảm ứng và liên hợp). σ_I được xác định bằng ba phương pháp :

1) Từ hằng số phân li của axit 4-bixiclo [2.2.2] octancacboxylic trong dung dịch nước – etanol 50% ở 25°C

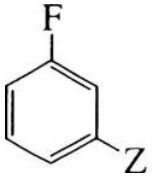


$$pK_a(Z = H) - pK_a(Z) = 1{,}65\sigma_I(Z)$$

2) Từ các hằng số phân li của các axit axetic thế (ZCH_2COOH) trong nước ở 25°C.

ZCH_2COOH $\quad pK_a(CH_3COOH) - pK_a(ZCH_2COOH) = 3{,}816\sigma_I$

3) Từ độ chuyển dịch hóa học của flo (σ^F) trong phổ cộng hưởng từ nhân ^{19}F của flobenzen thế *meta*



$$\delta^F_Z - \delta^F_{Z=H} = 7{,}10\sigma_I - 0{,}60$$

Hằng số σ_I được dẫn ra ở bảng 4.7.

Bảng 4.7 Các hằng số cảm ứng của nhóm thế

Nhóm thế	σ_I	Nhóm thế	σ_I
$-CH_3$	– 0,04	$-SCH_3$	0,23
$-C_6H_5$	0,10	$-S(=O)CH_3$	0,50
$-C(=O)CH_3$	0,28	$-S(=O)(=O)CH_3$	0,59
$-C(=O)OC_2H_5$	0,30	$-F$	0,50
$-CN$	0,66	$-Cl$	0,47
$-CF_3$	0,45	$-Br$	0,44
$-NH_2$	0,10	$-I$	0,39
$-N(CH_3)_2$	0,06	$-\overset{+}{Cl}-C_6H_5$	1,72
$-NHC(=O)CH_3$	0,26	$-\overset{+}{Br}-C_6H_5$	1,63
$-NO_2$	0,63	$-\overset{+}{I}-C_6H_5$	1,35
$-OCH_3$	0,27		
$-OC_6H_5$	0,38		

Từ các số liệu ở bảng 4.7 có thể thấy rằng tất cả các nhóm, trừ nhóm ankyl, đều là nhóm hút electron, nghĩa là thể hiện hiệu ứng – I và tương ứng với $\sigma_I > 0$.

Nếu đặt σ_C là hợp phần liên hợp trong σ Hammet ta có thể tính

$$\sigma_C = \sigma - \sigma_I$$

Thí dụ :

$$\sigma^c_{p\text{-}NH_2} = -0,66 - 0,10 = -0,76$$

$$\sigma^c_{p\text{-}Cl} = 0,23 - 0,47 = -0,24$$

$$\sigma^c_{p\text{-}NO_2} = 0,78 - 0,63 = +0,15$$

Ta có thể xác định hằng số thủy phân etyl *p*-nitrobenzoat trong môi trường kiềm

$$O_2NC_6H_4COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow O_2NC_6H_4COO^- + C_2H_5OH$$

Nếu biết ρ của dãy phản ứng thủy phân kiềm các etyl benzoat là +2,5, σ của nhóm *p*-NO_2 là + 0,778. Ta có :

$$\lg\frac{k_{NO_2}}{k_o} = \rho\sigma = 2,5\times 0,78 = 1,95$$

$$\frac{k_{NO_2}}{k_o} = 90$$

Như vậy, tốc độ thủy phân etyl nitrobenzoat trong kiềm lớn hơn tốc độ đó đối với etyl benzoat là 90 lần.

4.5.2 Phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do

Phản ứng thế theo cơ chế gốc S_R2-Ar tương đối phổ biến là aryl hóa nhân thơm. Tác nhân aryl hóa là gốc aryl $Ar^\bullet$ được hình thành bằng nhiều cách khác nhau.

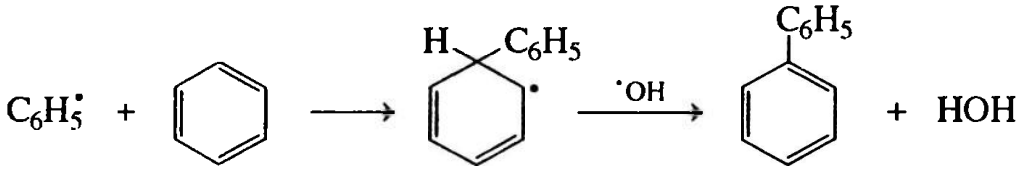
Trong phản ứng :

$$\left[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\right]X^- + C_6H_6 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5-C_6H_5 + N_2 + X^-$$

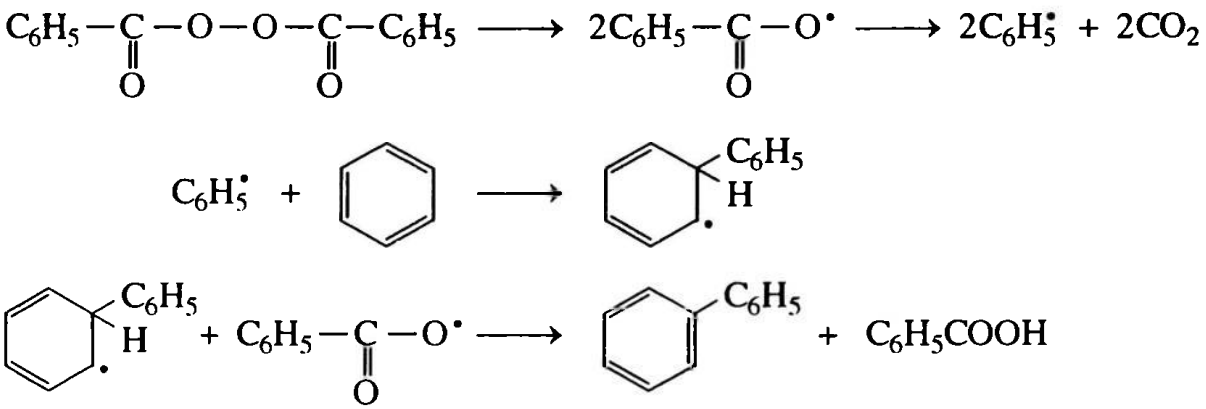
Gốc aryl được hình thành bằng cách :

$$\left[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\right]X^- \xrightarrow[-HX]{HOH} C_6H_5-N=N-OH \longrightarrow C_6H_5^\bullet + N_2 + HO^\bullet$$

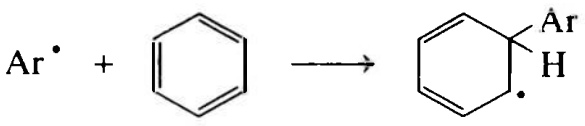
Sau đó tấn công vào nhân thơm :



Gốc aryl có thể hình thành từ đibenzoyl peoxit :

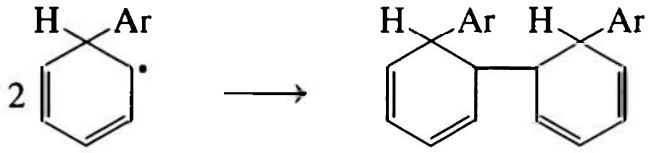


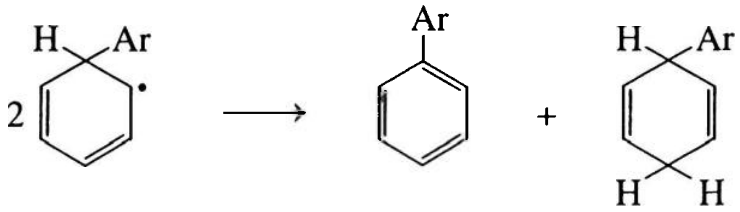
Như vậy, trong phản ứng S_R2-Ar hợp chất thơm chịu tác dụng của một gốc tự do (thí dụ gốc aryl) theo cơ chế hai giai đoạn. Ở giai đoạn đầu, gốc aryl tác dụng vào vòng thơm tạo ra một gốc trung gian, gốc này tương đối ổn định nhờ có hiệu ứng liên hợp.



Ở giai đoạn sau xảy ra sự tách nguyên tử hiđro nhờ tác dụng của gốc nào khác để cho sản phẩm thế.

Gốc aryl còn kết hợp với nhau bằng cách đime hóa hoặc dị hóa





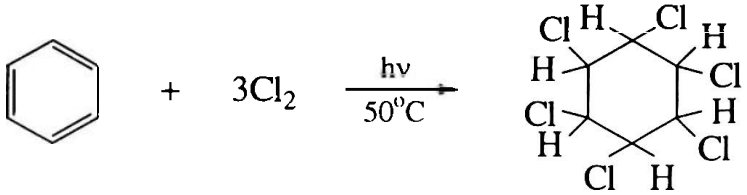
Sự tạo thành gốc tự do trung gian cũng như các sản phẩm đime hóa và dị hóa trong phản ứng S_R2-Ar đã được xác minh bằng phương pháp hóa học.

4.5.3 Các phản ứng cộng

Như đã thấy ở trên, khuynh hướng tham gia phản ứng cộng của benzen không lớn, nhưng một số phản ứng được thực hiện với quy mô công nghiệp và có ý nghĩa thực tiễn cao.

a) Cộng halogen

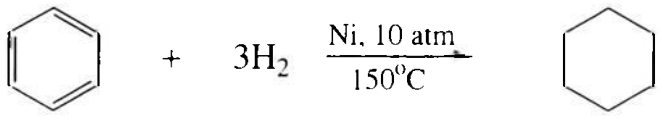
Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời hoặc tia tử ngoại, clo cộng vào benzen theo cơ chế gốc và cho một hỗn hợp các đồng phân hexacloxiclohexan (xem thêm mục 8.5)



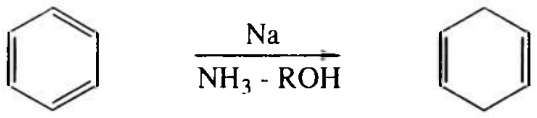
Hexacloxiclohexan

b) Cộng hiđro

Benzen có thể bị hiđro hóa với chất xúc tác niken ở áp suất và nhiệt độ cao hơn khi hiđro hóa anken. Giai đoạn chuyển benzen thành đihiđrobenzen là thu nhiệt, ΔH = +5,6 kcal/mol nhưng các giai đoạn tiếp theo xảy ra nhanh để cho xiclohexan. Nếu cho phản ứng giữa 1 mol benzen và 1 mol hiđro ta không nhận được xiclohexađien mà nhận được 1/3 mol xiclohexan.



Muốn có xiclohexađien thì phải khử benzen bằng kim loại (Na, K hoặc Li) trong amoniac lỏng và ancol.

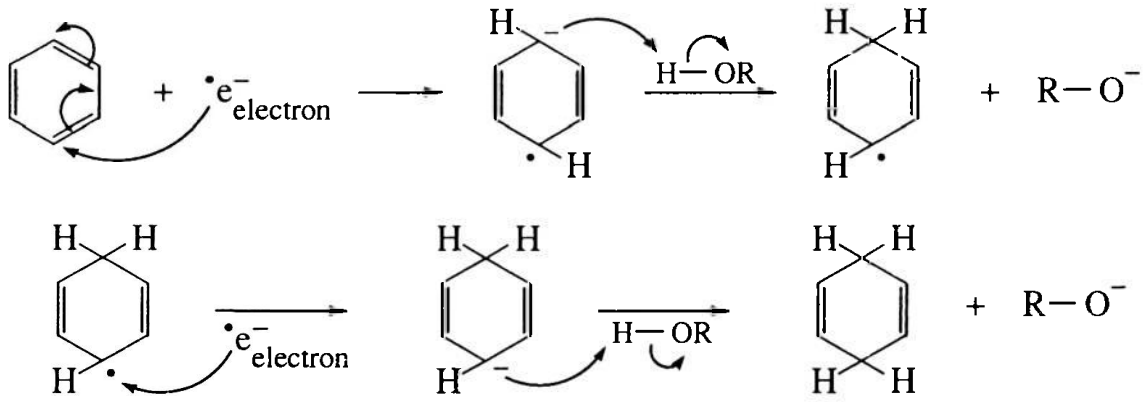


(90%)

Phản ứng xảy ra theo cơ chế anion gốc : các electron từ kim loại được sonvat hóa chuyển tới vòng thơm tạo anion gốc, còn bản thân kim loại chuyển thành cation

$$NH_3 + Na \rightleftharpoons NH_3\dot{e}^- \text{ (dung dịch xanh thẫm)} + Na^+$$

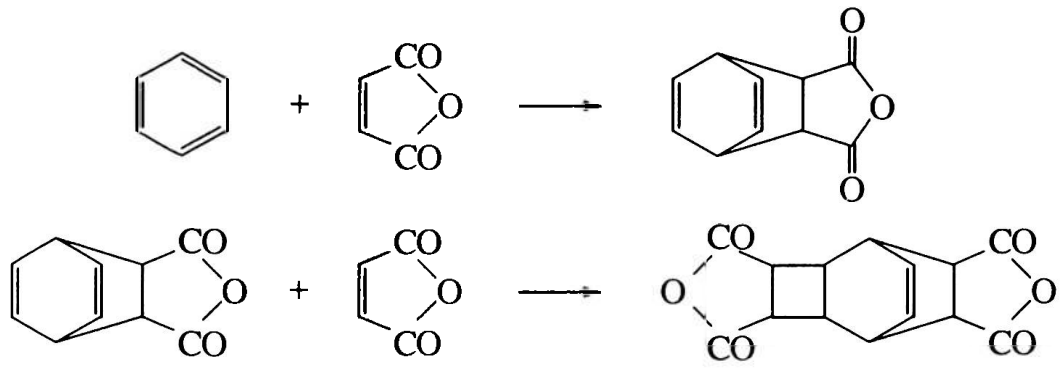
electron sonvat hóa



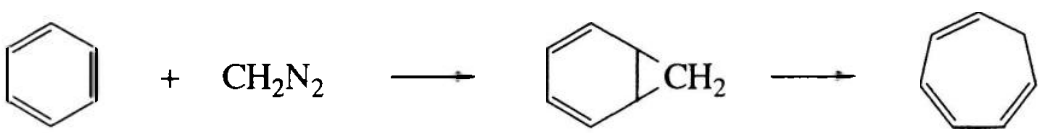
Trong trường hợp này amoniac không đủ tính axit để cung cấp proton nên phải lấy proton từ ancol.

c) Các phản ứng cộng khác

Benzen có thể cộng hợp với anhiđrit maleic khi được hoạt hóa bằng ánh sáng tử ngoại. Đầu tiên tạo thành dẫn xuất của xiclohexa-1,4-đien, sau đó phản ứng tiếp với anhiđrit maleic cho dẫn xuất của xiclobutan :



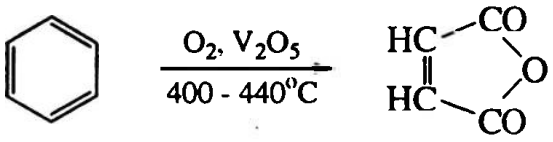
Khi chiếu tia tử ngoại vào hỗn hợp của benzen và điazometan thì metylen :CH_2 cộng vào benzen cho norcaradien, chất này không bền chuyển ngay thành xicloheptatrien



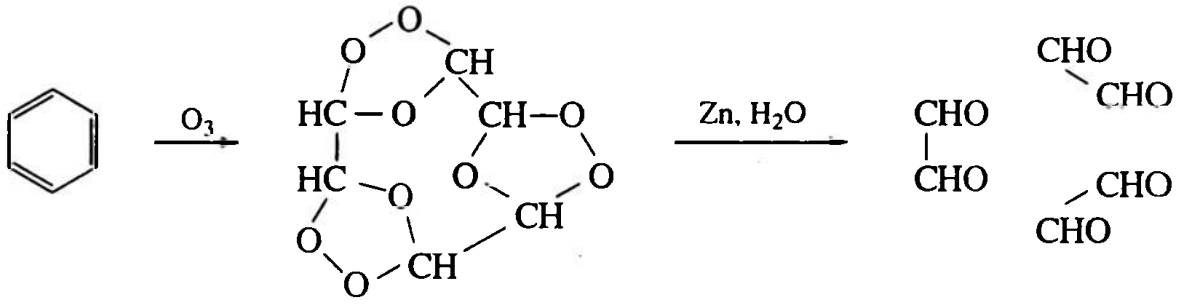
Norcaradien Xicloheptatrien

4.5.4 Phản ứng oxi hoá

Các chất oxi hoá thường dùng để oxi hoá anken như CrO_3, $KMnO_4$, H_2O_2, OsO_4 không tấn công benzen. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao benzen có thể bị oxi hoá đến anhiđrit maleic bằng oxi không khí và xúc tác vanađi pentoxit



Phản ứng ozon hoá benzen tuy thực hiện có khó khăn (so với anken thì tốc độ chậm hơn 10 lần) nhưng đã tiến hành được và người ta đã phân lập được một triozonit, chất này bị thuỷ phân cho ba phân tử glioxal :

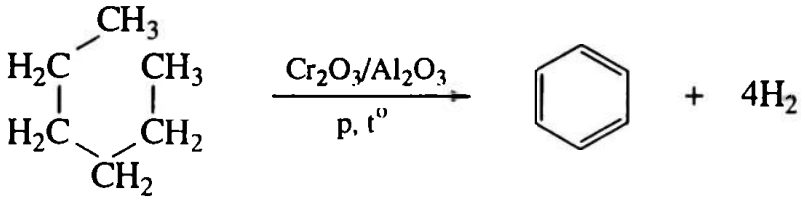


4.6 Các phương pháp điều chế benzen

Năm 1825, Faraday phân lập được benzen từ các phần ngưng tụ của khí thắp, sau đó benzen được tìm thấy trong nhựa than đá. Ngoài việc đi từ than đá, các phương pháp chế biến từ dầu mỏ ngày càng phát triển. Có thể kể ra một số phương pháp sau :

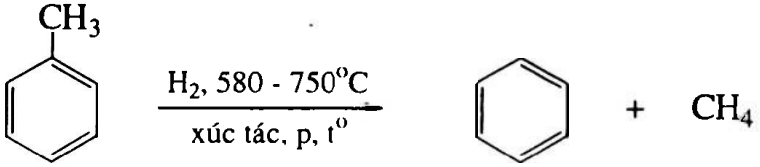
– Trime hoá đóng vòng axetilen thành benzen theo Reppe với chất xúc tác triphenylphotphinikencacbonyl.

– Đehiđro hóa đóng vòng *n*-hexan trên xúc tác Cr_2O_3/Al_2O_3 ở áp suất 30 – 40 atm và nhiệt độ khoảng 500°C.



n-Hexan

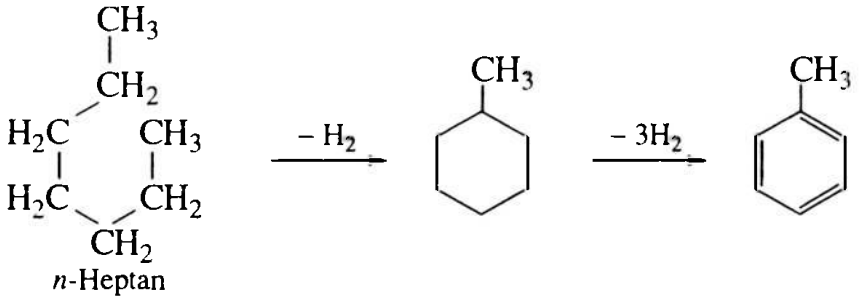
– Hiđrodeankyl hoá toluen ở nhiệt độ cao và xúc tác coban-molipđen sẽ nhận được benzen

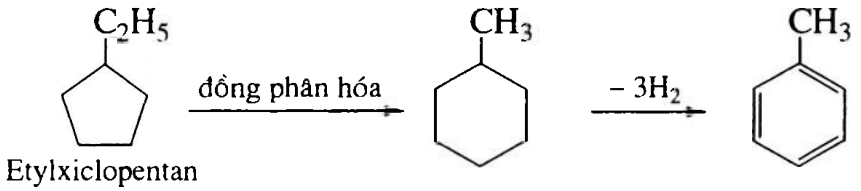


Benzen được dùng làm dung môi, để điều chế monome : thí dụ khoảng 40% benzen được chuyển thành stiren, 20% thành phenol, 20% thành xiclohexan và 4% thành anhiđrit maleic và được dùng trong nhiều lĩnh vực khác.

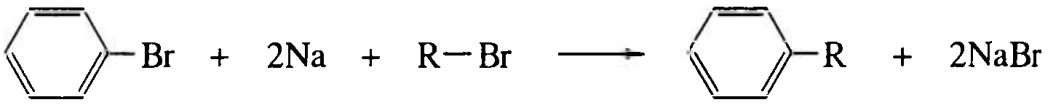
4.7 Các ankyl- , ankenyl- và ankinylbenzen

Các ankylbenzen có thể được điều chế bằng cách đehiđro hoá đóng vòng và thơm hoá các ankan hoặc xicloankan, thí dụ từ *n*-heptan hoặc etylxiclopentan sẽ thu được toluen :





Cũng có thể điều chế các ankylbenzen bằng phản ứng ankyl hoá benzen theo Friđen-Crap. Tác nhân ankyl hoá thường dùng là ankyl halogenua hoặc anken. Ngoài ra, có thể dùng phương pháp axyl hoá benzen theo Friđen-Crap rồi khử hoá xeton tạo thành hoặc dùng phản ứng Vuyêc-Fittic



Phản ứng này sẽ cho hỗn hợp sản phẩm, vì vậy ta có thể dùng aryl hoặc ankyl halogenua với liti điankyl (hoặc điaryl) cuprat :

$$Ar-X + R_2CuLi \xrightarrow{THF} Ar-R + RXCuLi$$

$$R-X + Ar_2CuLi \xrightarrow{THF} R-Ar + ArXCuLi$$

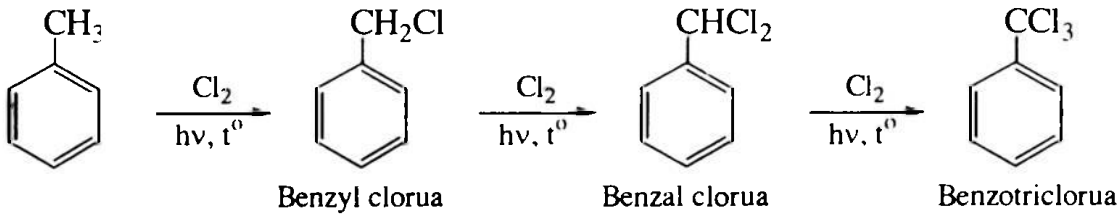
Khi khử hoá benzyl halogenua sẽ nhận được toluen

$$C_6H_5CH_2X \xrightarrow{LiEt_3BH} C_6H_5CH_3$$

Toluen là chất tiêu biểu cho các hợp chất vừa có nhân thơm vừa có mạch nhánh là một nhóm hiđrocacbon no nên giữa hai phần này có ảnh hưởng qua lại. Nó tiếp nhận phản ứng thế electrophin vào nhân khi tiến hành clo hóa trong bóng tối với sự có mặt các chất xúc tác như sắt hay nhôm clorua. Sản phẩm chủ yếu là *o*- và *p*-clotoluen. Mặt khác, phản ứng ở mạch nhánh cũng rất quan trọng vì chúng ta sẽ nhận được nhiều sản phẩm khác nhau, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do. Dưới đây là một số phản ứng của mạch nhánh :

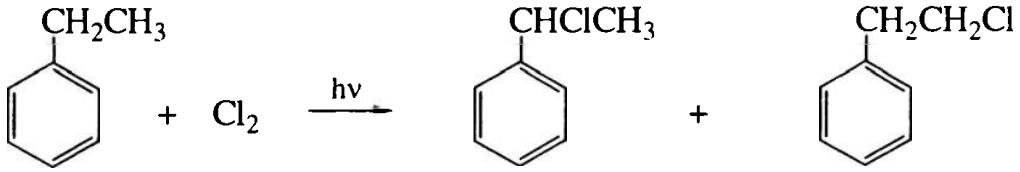
a) Halogen hóa nhóm ankyl

Clo hóa toluen dưới ánh sáng mặt trời ở nhiệt độ sôi cho các sản phẩm thế ở nhánh với hàm lượng clo khác nhau :



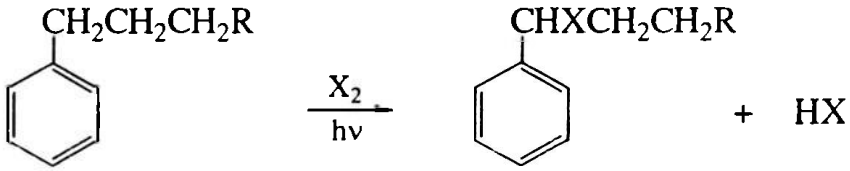
Benzyl clorua Benzal clorua Benzotriclorua

Với etylbenzen ta được hỗn hợp các sản phẩm :



α-Cloetylbenzen (56%) β-Cloetylbenzen (44%)

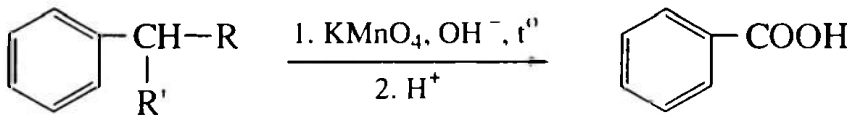
Vị trí α (vị trí benzylic) có khả năng phản ứng cao nhất vì gốc sinh ra được ổn định bởi vòng benzen. Mạch nhánh càng kéo dài thì chiều hướng thế ưu tiên ở vị trí α càng rõ :



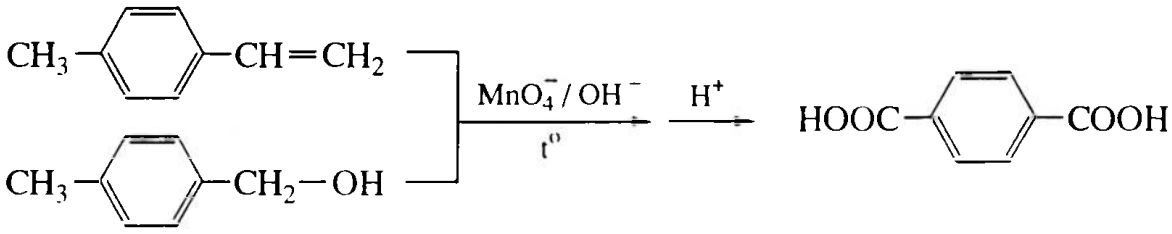
Phản ứng brom hóa xảy ra không mạnh bằng phản ứng clo hóa nhưng độ chọn lọc cao hơn, thí dụ nếu brom hóa etylbenzen thì chỉ thu được α-brometylbenzen.

b) Oxi hóa mạch nhánh

Nhóm ankyl bị oxi hóa đến nhóm cacboxyl khi cho phản ứng với $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, v.v...



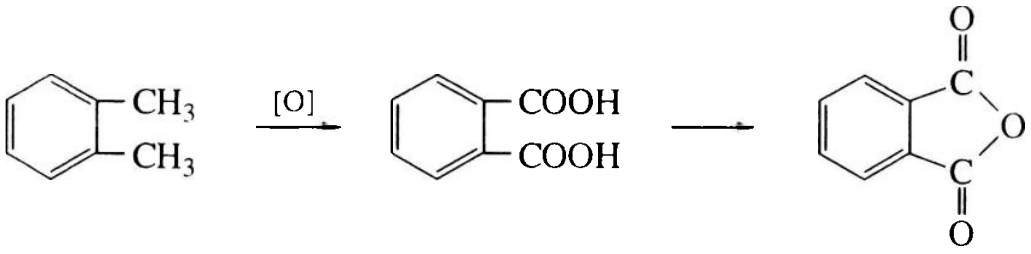
Phản ứng này không xảy ra với *tert*–butylbenzen, nghĩa là khi không có H benzylic thì mạch nhánh không bị oxi hóa. Các nhóm thế khác trong điều kiện này cũng bị oxi hóa.



Các đimetybenzen (các xilen)

Có ba đồng phân : *o*-xilen (1,2-đimetylbenzen) có t_{nc} – 25,2°C, t_s 144,4°C ; đồng phân *m*-xilen (1,3-đimetylbenzen) có t_{nc} – 47,9°C, t_s 139,1°C ; đồng phân *p*-xilen (1,4-đimetylbenzen) có t_{nc} 13,2°C, t_s 138,3°C.

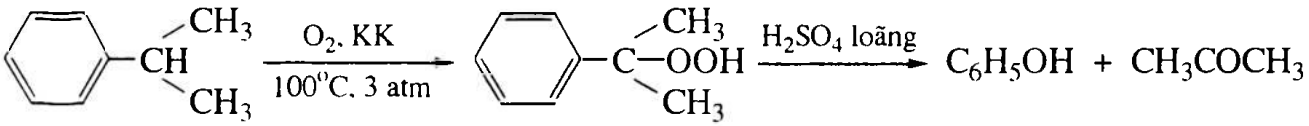
o-Xilen được dùng làm nguyên liệu sản xuất axit phtalic, từ đó điều chế ra anhiđrit phtalic.



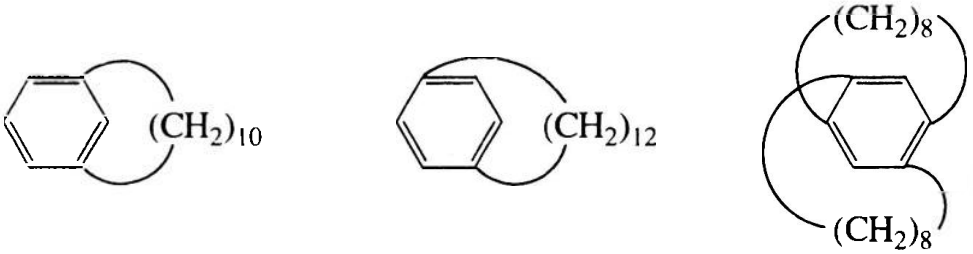
Anhiđrit phtalic

Oxi hóa *p*-xilen sẽ được axit terephtalic, là nguyên liệu để tạo sợi terilen (sợi lapxan).

Isopropylbenzen (cumen) là chất lỏng, sôi ở 153°C, là nguyên liệu để điều chế phenol, axeton :



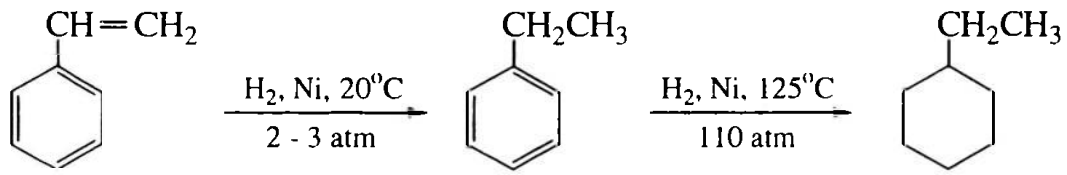
Các xiclophan là dẫn xuất có cầu nối của benzen, thí dụ



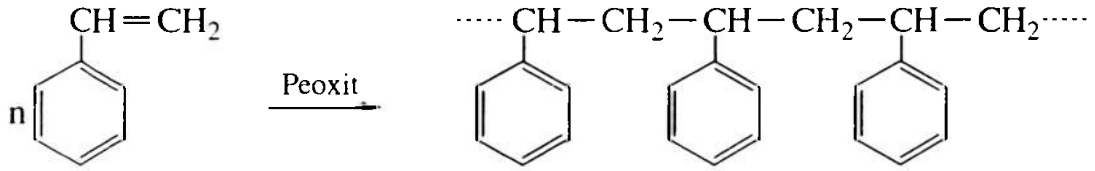
[10] metaxiclophan [12] paraxiclophan [8.8] paraxiclophan

Các xiclophan với 5,6 cacbon cầu nối thì phân tử bị lệch khỏi tính đồng phẳng, từ 7 cacbon trở lên vòng benzen ít bị xoắn, vòng benzen vẫn giữ được đặc tính thơm. Do sự quay của vòng benzen bị hạn chế nên nhiều xiclophan và dẫn xuất có hoạt tính quang học.

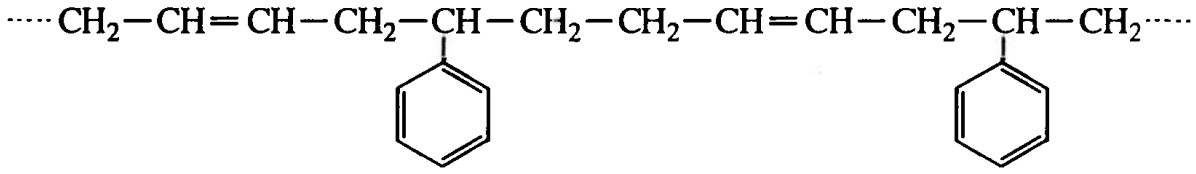
Stiren (vinylbenzen) là ankenylbenzen quan trọng nhất, là chất lỏng t_{nc} – 30,6°C, t_s 145°C. Khả năng hiđro hóa mạch nhánh dễ hơn nhiều so với hiđro hóa nhân thơm.



Nhóm vinyl cũng định hướng phản ứng thế electrophin vào *ortho* và *para*. Với sự có mặt nhân phenyl, stiren dễ trùng hợp hơn nhiều so với etilen.



Polistiren là sản phẩm trong suốt, một vật liệu cách điện có giá trị. Sản phẩm đồng trùng hợp của stiren với butađien được gọi là Buna-S được dùng để chế tạo lốp xe vì ít bị mài mòn.



Buna-S

Sự đồng trùng hợp của stiren với đivinylbenzen tạo ra polime ba chiều trương nở trong các dung môi. Khi sunfo hóa hoặc amin hóa tạo thành nhựa trao đổi ion (các cationit và anionit).

Phenylaxetilen là chất lỏng sôi ở 141,6°C, phản ứng với bạc amoniacat cho bạc phenylaxetilua.

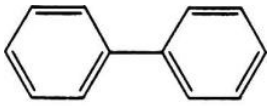
$$C_6H_5C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}CAg + H_2O + 2NH_3$$

B. HỢP CHẤT THƠM NHIỀU VÒNG

Trong nhựa than đá có chứa nhiều aren nhiều vòng. Cần lưu ý rằng, phải rất thận trọng khi tiếp xúc với hiđrocacbon rắn bởi vì chúng rất độc. Thí dụ, benz[a]piren và metylcolantren là những chất gây ung thư mạnh.

4.8 Danh pháp

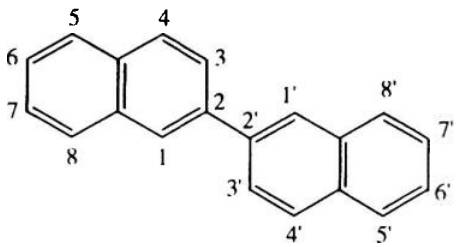
Các hiđrocacbon có hai hay nhiều vòng liên kết trực tiếp với nhau bằng liên kết đơn thì tùy thuộc vào số vòng mà ta gọi Bi-, Ter-, Quater-, Quinque-, v.v...phenyl, thí dụ :



Biphenyl

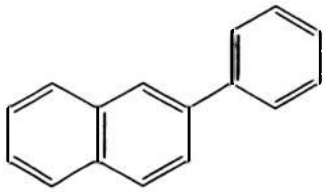
p-Terphenyl

Tương tự như thế, người ta đã xây dựng nên tên gọi của các aren có vòng giáp. Trong trường hợp này có thể kết hợp tiền tố và tên gọi aren chứ không phải gốc. Số thứ tự của các nguyên tử của vòng liên kết được chỉ ra bằng các con số :

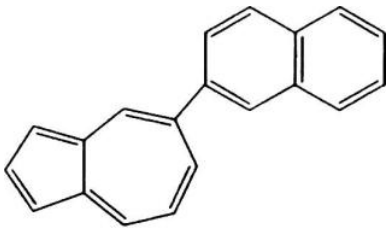


2,2'-Binaphtyl
(2,2'-Binaphtalen)

Nếu giữa liên kết là các hệ vòng khác nhau thì chất chính là hệ vòng có nhiều vòng hoặc vòng lớn hơn, phần còn lại được xem là nhóm thế, thí dụ :

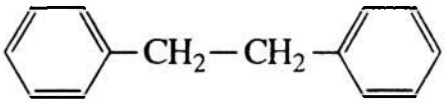


2-Phenylnaphtalen

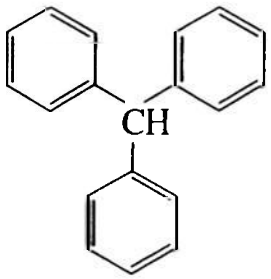


5-(napht-2'-yl) azulen

Đi- và poliarylankan được gọi như dẫn xuất thế aryl của ankan :

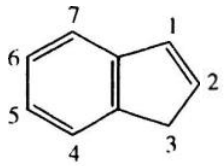


1,2-Điphenyletan

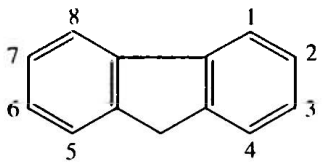


Triphenylmetan

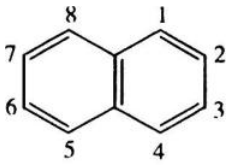
Với hệ vòng giáp (ngưng tụ *ortho*) thường dùng danh pháp truyền thống :



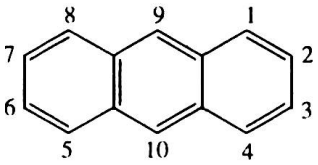
Inđen



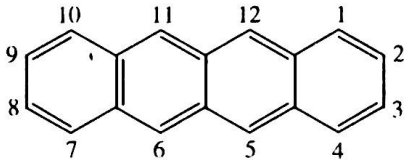
Fluoren



Naphtalen

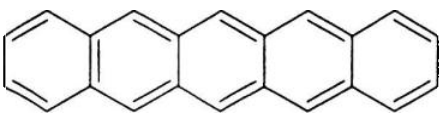


Antraxen

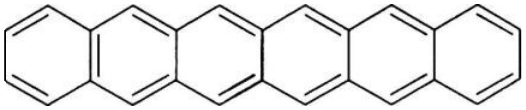


Naphtaxen

Các hiđrocacbon có trên ba vòng benzen giáp nhau sắp xếp theo đường thẳng, ta có các axen, thí dụ tetraxen (naphtaxen), pentaxen, hexaxen :

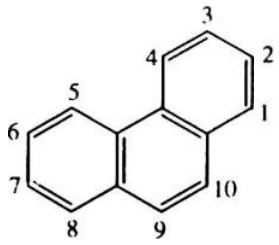


Pentaxen

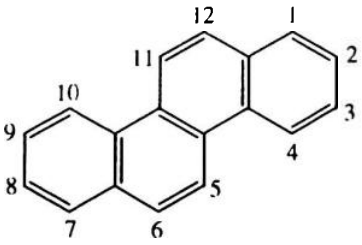


Hexaxen

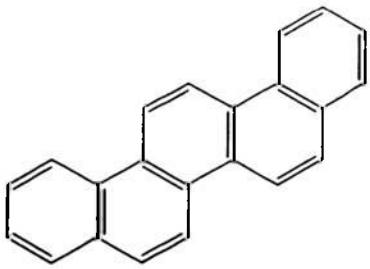
Nếu các vòng sắp xếp theo đường gãy góc ta có các phen, thí dụ phenantren. Các phen có thể coi là dẫn xuất của phenantren, thuộc vào nhóm này có crizen và pixen :



Phenantren

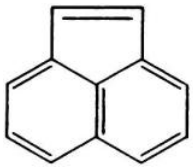


Crizen

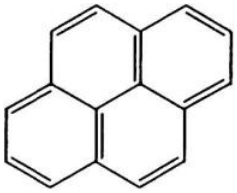


Pixen

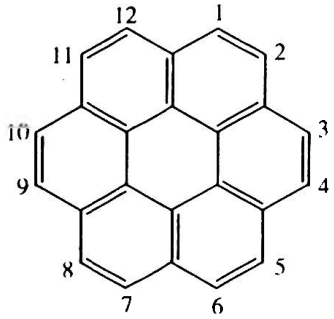
Nếu các vòng có ba nguyên tử cacbon chung nhau thì đó là hệ ngưng tụ peri, thí dụ :



Axenaphtilen

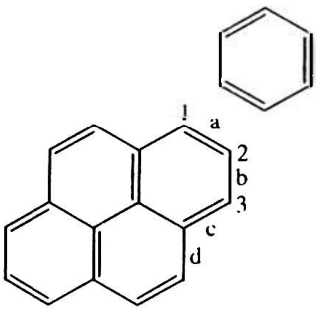


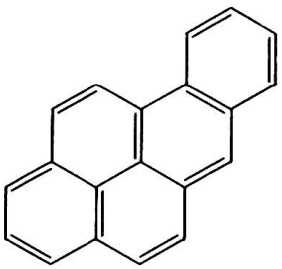
Piren



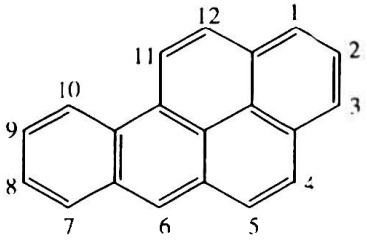
Coronen

Khi mô tả hệ phức tạp, người ta dùng quy tắc 9 và 10. Trong thí dụ dưới đây piren là hệ cơ bản.

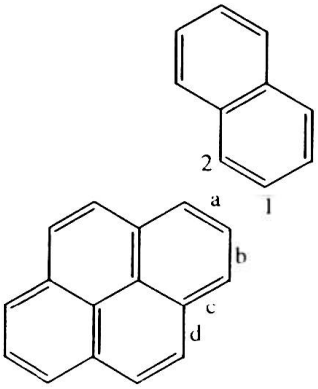


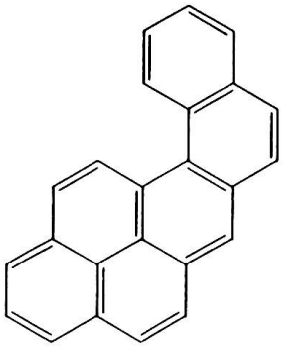


hoặc

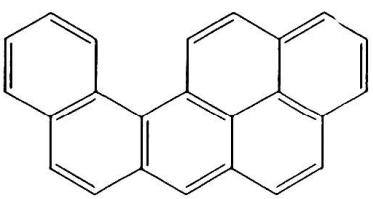


Benz [a] piren





hoặc



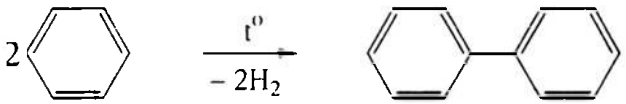
Napht [1,2-a] piren

4.9 Các aren nhiều vòng riêng rẽ

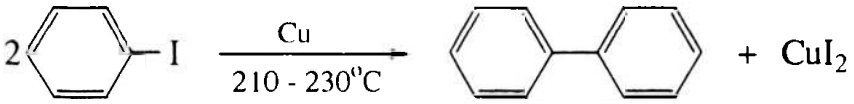
4.9.1 Các vòng nối liền

Biphenyl

Một lượng nhỏ biphenyl có trong nhựa than đá. Có thể điều chế biphenyl bằng đehiđro hóa nhiệt phân benzen (Bectơlô, 1867). Phương pháp công nghiệp là cho benzen đi qua ống sắt nung đỏ đến 600 – 800°C chứa đá bọt :

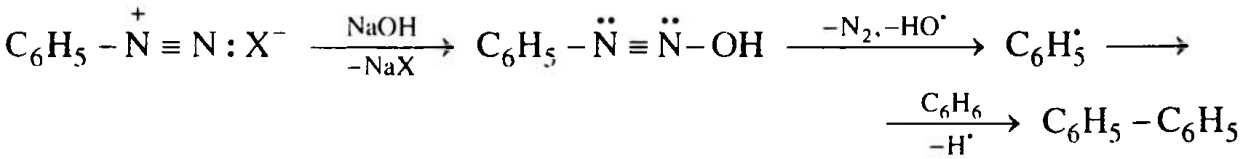


Phản ứng Ulman (1903) cũng được dùng để điều chế biphenyl. Khi đun nóng iodbenzen với bột đồng người ta nhận được biphenyl với hiệu suất cao :



Iodbenzen

Cũng có thể điều chế biphenyl từ benzen với muối benzendiazoni được xử lý với dung dịch kiềm rồi đun nóng. Trong quá trình phản ứng, gốc phenyl được tạo thành và như thế benzen được thế gốc :

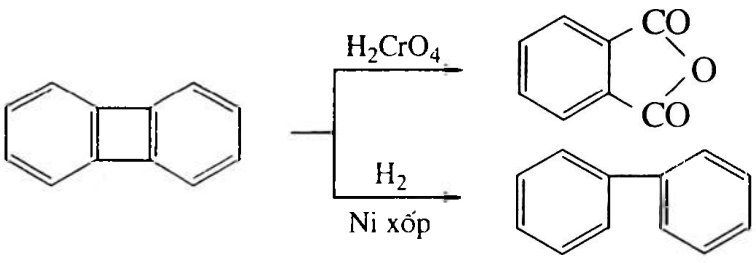


Biphenyl kết tinh dưới dạng hình lá lóng lánh không màu (t_{nc} 70,5°C). Tính chất hóa học của nó tương tự benzen. Sự thế electrophin xảy ra ở vị trí 2, 4 ; khi tiếp tục thế vào biphenyl có một nhóm thế thì phản ứng sẽ vào vòng chưa bị thế.

Các kết quả khảo sát bằng nhiễu xạ tia Rơnghen cho thấy khoảng cách giữa hai nguyên tử cacbon nối hai vòng là 1,48 Å. Ở trạng thái kết tinh, hai vòng của biphenyl sắp xếp đồng phẳng, trong khi ở pha khí các mặt phẳng của hai vòng hợp với nhau một góc 45°.

Các dẫn xuất của biphenyl khi quay quanh liên kết C – C nối hai vòng trong nhiều trường hợp bị cản trở không gian, lúc này sẽ xuất hiện đồng phân quang học (đồng phân atrop, xem mục 6.4b).

Biphenylen hoặc đibenzoxiclobutađien nóng chảy ở 111°C, có mùi băng phiến. Oxi hóa biphenylen bằng axit cromic cho anhiđrit phtalic, còn khi hiđro hóa trên xúc tác niken xốp nhận được biphenyl :

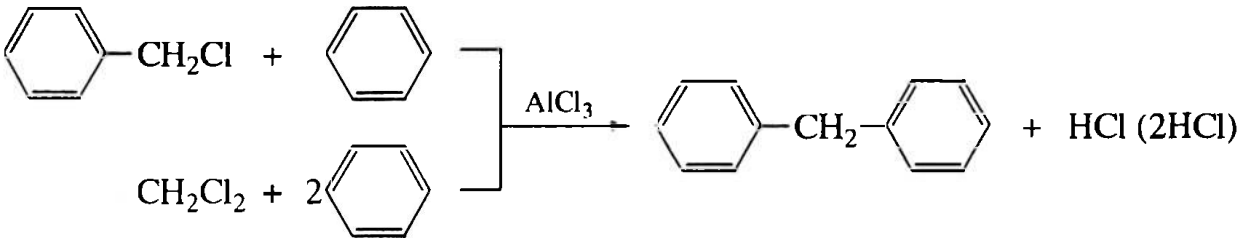


Vấn đề lý thú là sự tồn tại vòng xiclobutađien trong biphenylen, vòng này không tồn tại riêng rẽ vì rất không bền.

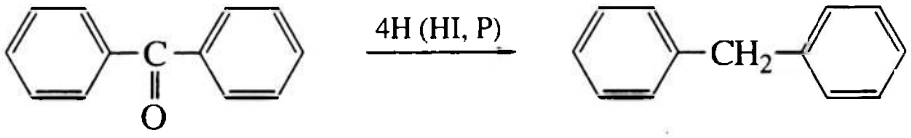
4.9.2 Các vòng nối cách

Điphenylmetan

Điphenylmetan có thể được điều chế bằng cách ankyl hóa benzen bằng benzyl clorua hoặc điclometan theo Friđen – Crap :

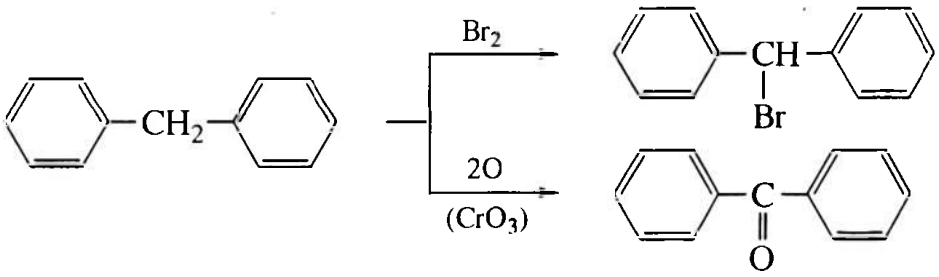


Sự khử benzophenon cũng cho ta điphenylmetan :



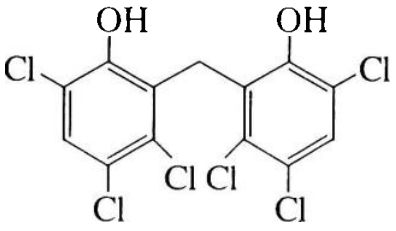
Benzophenon

Điphenylmetan tạo tinh thể không màu (t_{nc} 27°C) có mùi cam, tham gia phản ứng thế electrophin giống biphenyl. Nhờ tác dụng hút electron của các nhóm phenyl, các nguyên tử hiđro của nhóm metylen có khả năng phản ứng cao và vì vậy khi bị brom hóa, hiđro sẽ bị thế. Dưới tác dụng của axit cromic sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa đến benzophenon :

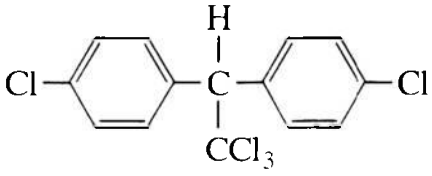


Khi cho hơi điphenylmetan qua ống nung nóng đỏ sẽ xảy ra phản ứng đehiđro hóa đóng vòng ở các vị trí *ortho* của hai nhân thơm và thu được fluoren (xem trang 369).

Các dẫn xuất quan trọng của điphenylmetan là các loại thuốc diệt khuẩn và thuốc trừ sâu, thí dụ hexaclophen, và DDT (điclođiphenyl tricloetan).



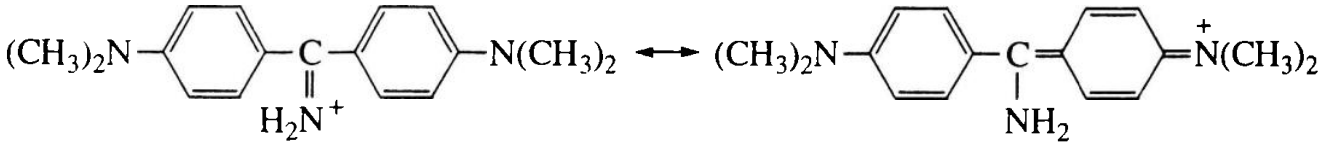
Hexaclophen
bis (3,5,6-triclo-2-hiđroxiphenyl) metan



DDT
1,1-bis (4-clophenyl)-2,2,2-tricloetan

DDT đã được sử dụng nhiều năm vì có phổ diệt sâu, trừ muỗi rộng, nhưng nó rất độc với người và động vật và được liệt vào 1 trong 12 chất hữu cơ bền vững, gây ô nhiễm nên đã bị cấm sử dụng.

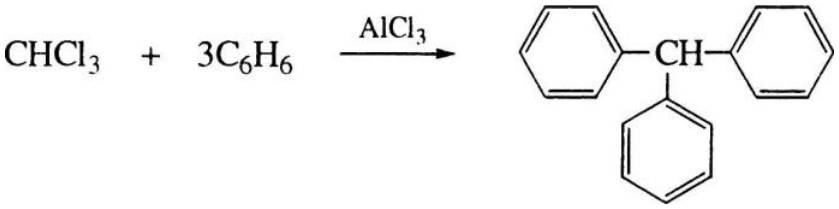
Một dẫn xuất quan trọng khác là phẩm nhuộm điarylmetan auramin O.



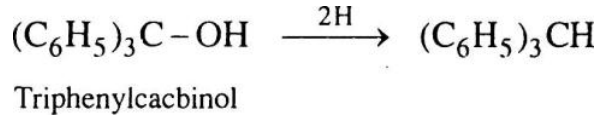
Auramin thuộc loại phẩm nhuộm bazơ có màu vàng rất đẹp, dùng để nhuộm len, tơ, vải, da và giấy.

Triphenylmetan

Triphenylmetan là cơ sở của phẩm nhuộm triphenylmetan được điều chế bằng cách ankyl hóa benzen bằng clorofom với sự có mặt của $AlCl_3$ ở 80°C theo Friđen – Crap.

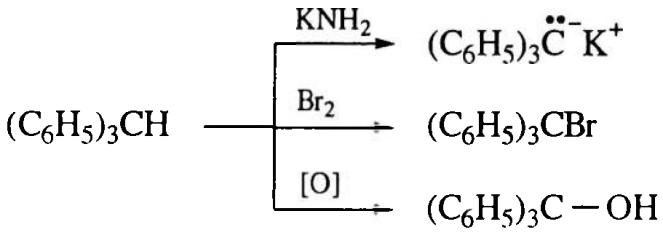


Nếu tiến hành khử hóa triphenylcacbinol bằng kẽm trong axit axetic băng thì sẽ thu được triphenylmetan với hiệu suất cao hơn.

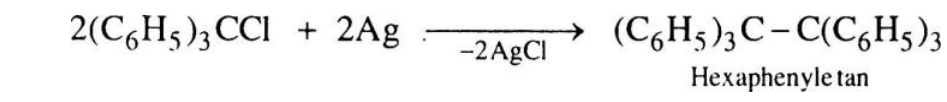


Triphenylcacbinol

Triphenylmetan là chất rắn kết tinh, không màu có nhiệt độ nóng chảy ở 93°C. Nguyên tử hiđro ở cacbon bậc ba có thể được thay thế bằng kim loại. Thật vậy, khi xử lý triphenylmetan với kali amiđua trong amoniac lỏng thì sẽ nhận được kali triphenylmetylua. Triphenylmetan cũng tham gia phản ứng brom hóa và oxi hóa



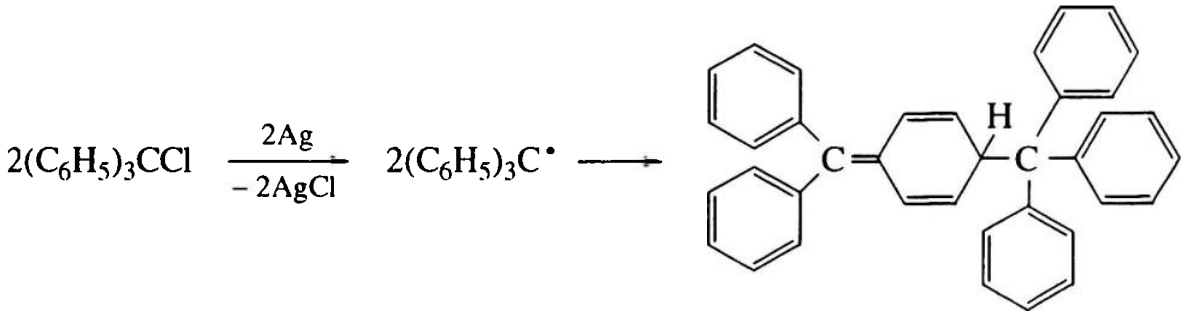
Gốc triphenylmetyl : Khi xử lý triphenylmetyl clorua trong benzen không có không khí (yếm khí) với bạc tán nhỏ (hoặc kẽm, đồng, thuỷ ngân ...) sẽ nhận được dung dịch màu vàng. Khi thêm axeton hoặc cho bay hơi benzen khỏi dung dịch thì sẽ nhận được hiđrocacbon kết tinh không màu, nóng chảy ở 145 – 147°C, đó là hexaphenyletan :



Hexaphenyletan

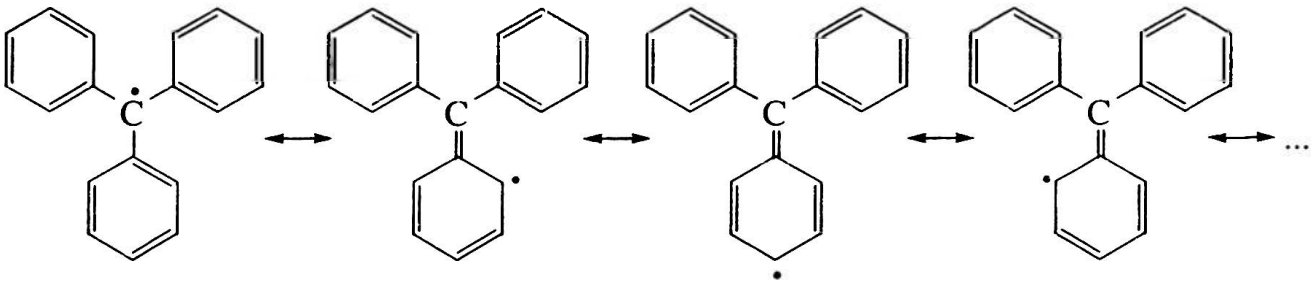
Hexaphenyletan có các tính chất hoá học khác thường là do các nhóm phenyl gây ra sức căng lớn làm yếu liên kết C – C đến mức khi ở trong dung dịch nó bị gãy đồng li thành

các gốc triphenylmetyl tạo nên màu vàng của dung dịch. Năm 1900, Gomberg đã chứng minh được rằng dung dịch màu vàng có chứa gốc tự do triphenylmetyl. Chúng có thể tạo thành đime không màu. Gomberg cho rằng trường hợp này sẽ tạo thành hexaphenyletan. Tuy nhiên, các khảo sát sau này (Lankamp 1968, Guthrie 1969) cho phép xác định đime không phải là hexaphenyletan, electron độc thân của triphenylmetyl chiếm một obitan π, đime của nó là 3-điphenylmetyliđen-6-triphenylmetylxiclohexa-1,4-đien :



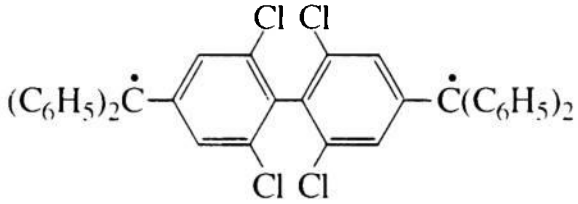
Trong dung dịch, triphenylmetyl tồn tại cân bằng với đime của nó. Vị trí cân bằng phụ thuộc vào nồng độ, dung môi và nhiệt độ. Với sự tăng nhiệt độ và mức độ pha loãng thì quá trình phân li đime chiếm ưu thế.

Triphenylmetyl là gốc hữu cơ tự do được biết đầu tiên, nó có thời gian sống lâu hơn gốc ankyl là do có hiệu ứng cộng hưởng.

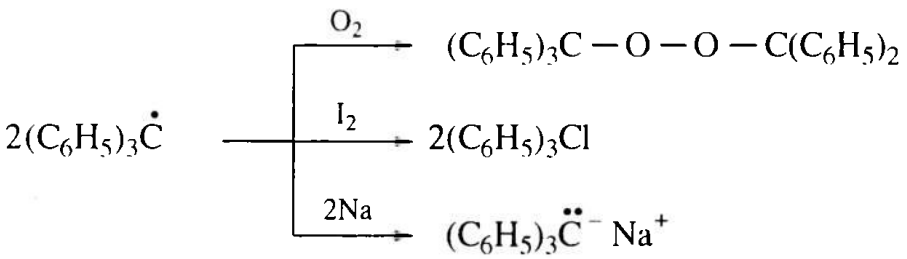


Phổ cộng hưởng thuận từ điện tử cho thấy electron tự do không định xứ ở nguyên tử cacbon trung tâm. Sự tạo thành triphenylmetyl từ đime của nó là quá trình thuận lợi về mặt năng lượng ; bởi vì khi phân li thì sức căng không gian tồn tại trong đime bị biến mất. Vì vậy, sự đưa nhóm metyl vào vị trí *ortho* của triphenylmetyl sẽ làm tăng mức độ phân li của đime. Ảnh hưởng của yếu tố không gian được thấy rõ từ hiđrocacbon mầu tím sẫm của Chichibabin, nó chỉ tồn tại 4,5% ở dạng gốc kép :

Trong khi đó, dẫn xuất tetraclo màu vàng chanh của nó có chứa các nguyên tử clo ở vị trí *ortho* thì chỉ tồn tại ở dạng gốc kép vì hai electron độc thân không tương tác với nhau do sự cản trở không gian của sự cộng hưởng.



Triphenylmetyl có khả năng phản ứng rất cao, thí dụ khi phản ứng với oxi sẽ tạo thành triphenylmetylpeoxit không màu, với iod cho iodtriphenylmetan, còn với natri thì nhận được natri triphenylmetylua đỏ gạch :



Anion triphenylmetyl

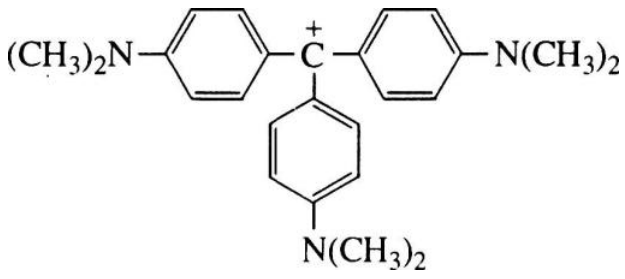
Nguyên tử hiđro ở cacbon bậc ba trong triphenylmetyl có tính axit, khi cho tác dụng với các bazơ mạnh như $NaNH_2$ thì nhận được dung dịch màu đỏ anh đào và dẫn điện của natri triphenylmetyl :

$$(C_6H_5)_3C-H + NaNH_2 \xrightarrow{ete} (C_6H_5)_3C^-Na^+ + NH_3$$

Anion triphenylmetyl có khả năng phản ứng rất cao nhưng vẫn tồn tại nhờ sự giải toả cặp electron trên nguyên tử C metan do hiệu ứng liên hợp của các vòng benzen. Khi có mặt các nhóm thế hút electron ở nhân thơm, thí dụ tri-*p*-nitrophenylmetyl thì anion này càng bền hơn, dung dịch ancol của natri tri-*p*-nitrophenylmetyl có màu xanh nước biển, bền ở ngoài không khí.

Cation triphenylmetyl

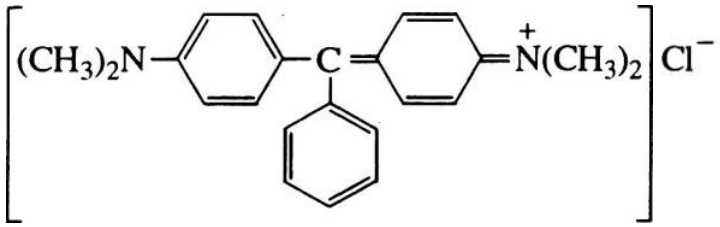
Hợp chất triphenylmetyl clorua bị điện li trong dung dịch SO_2 lỏng (trong nước nó bị thuỷ phân, còn trong ancol sẽ bị ancol phân) tạo ra cation triphenylmetyl. Trong trường hợp này tính bền của cacbocation là do sự giải toả điện tích dương ở C metan bằng electron của các vòng benzen. Việc có mặt các nhóm đẩy electron ở nhân thơm, thí dụ nhóm đimetylamino $(CH_3)_2N-$ càng làm cho cacbocation bền hơn. Thí dụ cation tri-*p*-đimetylaminophenylmetyl



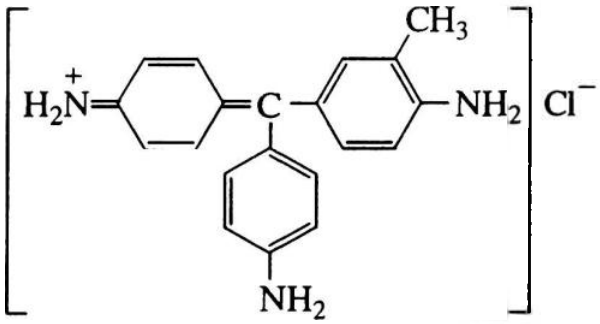
không bị thuỷ phân trong dung dịch nước, có màu tím rất bền, nó chỉ bị kiềm đặc phản ứng chậm chuyển thành tri-*p*-đimetylaminophenylcacbinol không màu. Các cation và anion triphenylmetyl có màu mạnh, đó là cấu trúc cơ sở của nhiều phẩm nhuộm triphenylmetan. Các nhóm amino hoặc hiđroxi khi có mặt trong phân tử sẽ làm tăng màu của phẩm nhuộm. Dưới đây là một số phẩm nhuộm tiêu biểu.

– Loại phẩm nhuộm aminotriphenylmetan gồm có :

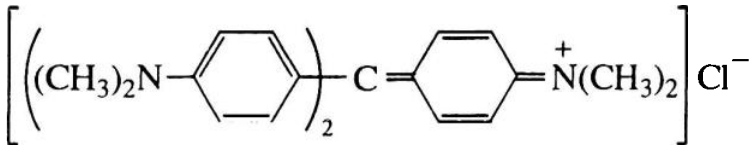
Lục malachit



Fuchsin (rosanilin), tan trong nước cho dung dịch màu đỏ tía, dùng để nhuộm len hoặc tơ tằm



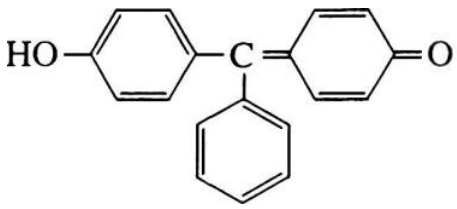
Tím tinh thể (hexametylparafucshin) tan trong nước cho màu tím, dùng làm mực viết, băng máy chữ, chất chỉ thị, chất nhuộm màu gram...



– Loại phẩm nhuộm hiđroxitriphenylmetan :

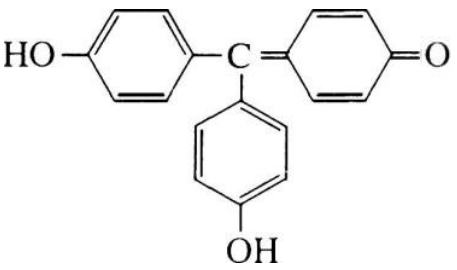
Cơ sở của loại phẩm nhuộm này xuất phát từ fucson (điphenylquinonmetan), thí dụ :

Benzaurin

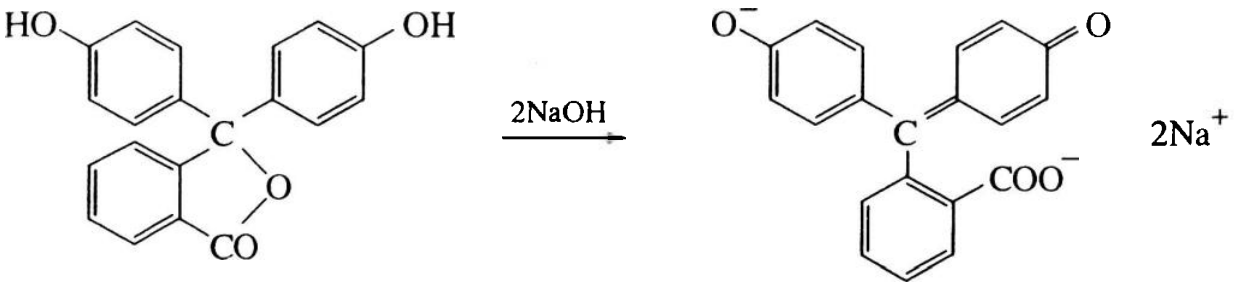


là hợp chất có thêm một nhóm hiđroxi, có màu vàng nâu, trong môi trường kiềm chuyển thành màu tím.

Aurin là hợp chất có hai nhóm hiđroxi, màu vàng, trong môi trường kiềm cho màu đỏ.



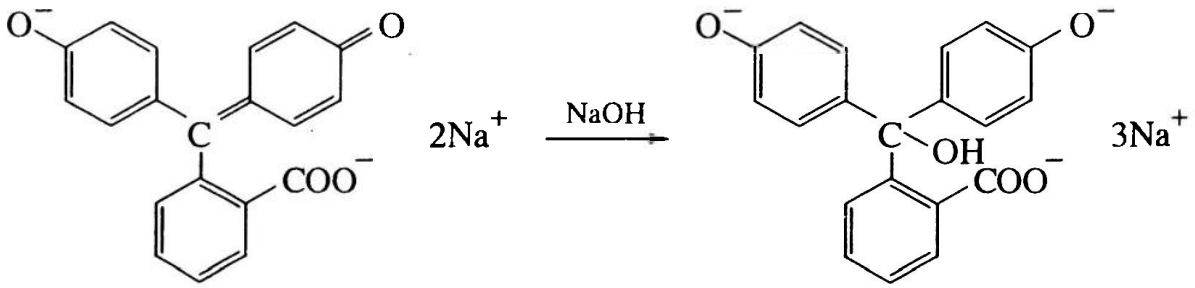
Phenolphtalein tạo muối với kim loại kiềm cho màu đỏ, lúc này có cấu trúc tương ứng với fucson nên nó được xếp vào loại phẩm nhuộm triphenylmetan.



Phenolphtalein
(dạng lacton không màu)

Muối đinatri của phenolphtalein
(màu đỏ)

Bản thân phenolphtalein không màu vì không có cấu trúc quinoit, không tan trong nước. Muối trinatri của phenolphtalein cũng không có màu vì lúc này mất cấu trúc quinoit và chuyển thành dẫn xuất của cacbinol :



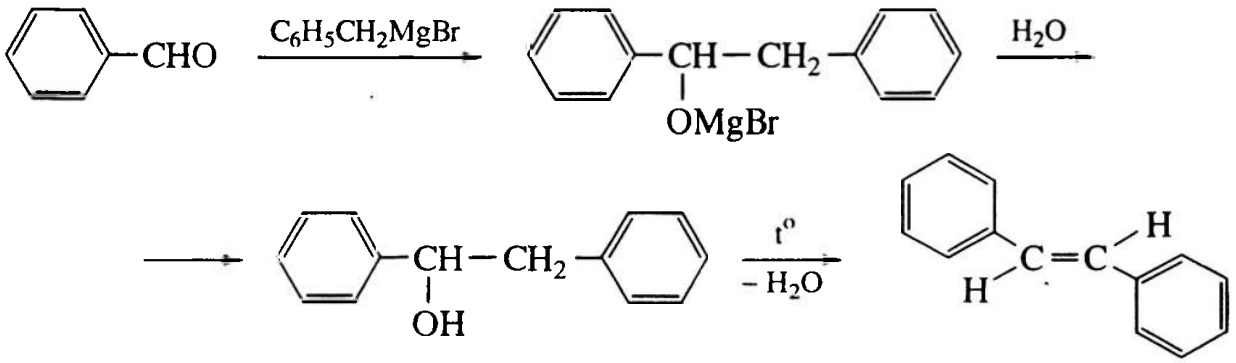
Màu đỏ

Không màu

Phenolphtalein được dùng làm chất chỉ thị màu vì khi tác dụng với bazơ loãng tạo thành đianion có cấu trúc quinoit nhuộm màu, ngoài ra dưới tên gọi laxativum (purgen), nó còn được dùng làm thuốc xổ trong y tế.

1,2-Điphenyletilen (Stinben)

Từ benzanđehit, bằng phản ứng với benzyl magie bromua rồi loại nước người ta sẽ nhận được *E*-stinben.

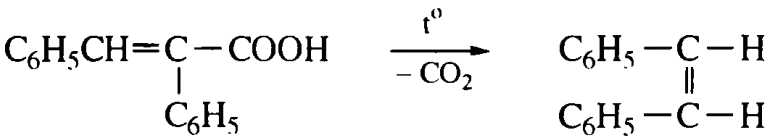


1,2-Điphenyletanol

E-Stinben

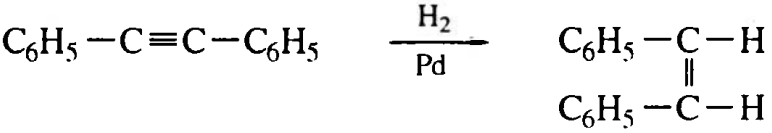
E-Stinben là hợp chất không màu, nóng chảy ở 124°C, dưới tác dụng của tia tử ngoại nó chuyển một phần thành chất lỏng *Z*-stinben ít bền hơn, nóng chảy ở 1 – 5°C. Khi có mặt peoxit hoặc vết của hiđro bromua thì dạng *Z* dễ dàng chuyển thành dạng *E*.

Z-Stinben có thể điều chế từ axit α-phenylxinamic bằng cách decacboxyl hoá

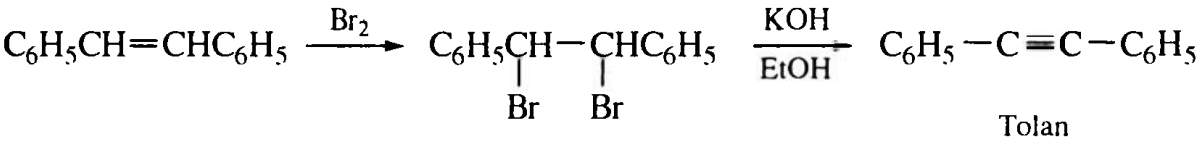


Isostinben

hoặc hiđro hoá xúc tác tolan

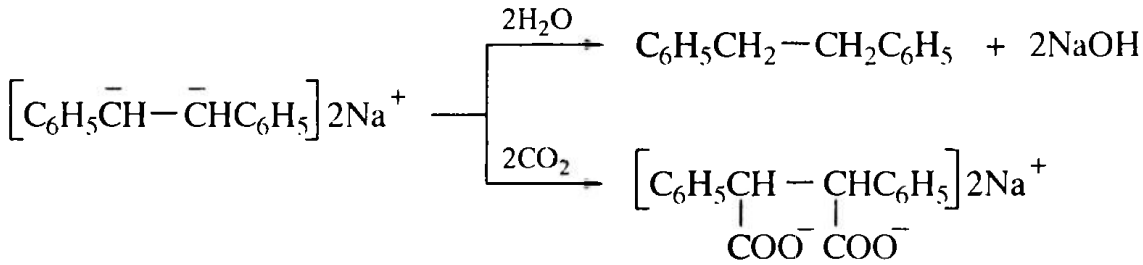


Stinben có tính chất điển hình của hợp chất không no, thí dụ cộng hợp với brom. Sản phẩm cộng hợp là 1,2-đibrom-1,2-điphenyletan khi có mặt dung dịch kiềm rượu sẽ bị tách loại hiđro bromua để cho tolan (điphenylaxetilen, t_{nc} 62°C).

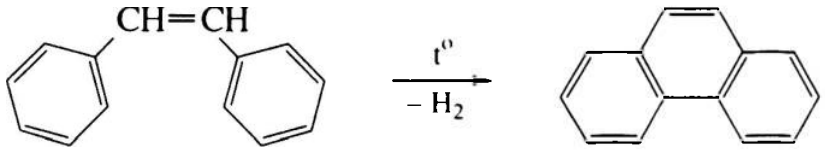


Tolan

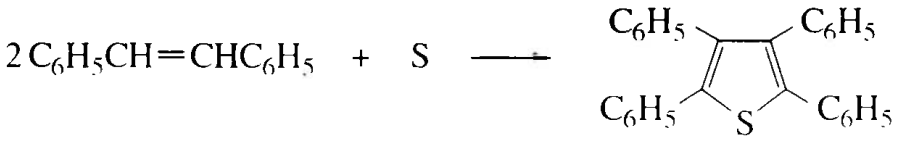
Stinben phản ứng với natri cho dẫn xuất đinatri của 1,2-điphenyletan có màu tím nâu. Đây là hợp chất cơ kim thực thụ vì khi phản ứng với nước cho hiđrocacbon, phản ứng với CO_2 cho điaxit :



Cũng giống như điphenylmetan, khi cho stinben đi qua ống nung đỏ, nó sẽ bị đehiđro hoá ở các nguyên tử cacbon *ortho* tạo ra phenantren



Khi đun nóng stinben với lưu huỳnh sẽ nhận được tetraphenylthiophen.



Các điphenylpolien có công thức $C_6H_5 - (CH = CH)_n - C_6H_5$. Hiện nay người ta đã điều chế được điphenylpolien dài nhất với 15 nối đôi, có màu đen lục nhạt và trong dung dịch cho màu đỏ tím.

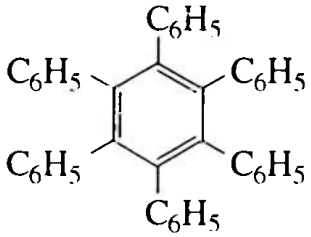
Điphenylaxetilen (tolan)

Tolan $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$, tinh thể hình lá không màu, nóng chảy ở 62°C, có thể điều chế từ 1,2-đibrom-1,2-điphenyletan hoặc từ phenylbenzylxeton :

$$C_6H_5COCH_2C_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5CCl_2CH_2C_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$$

Tolan có thể trime hoá đóng vòng dưới tác dụng của phức amoniacat niken xianua

$$3\,C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{xt}$$



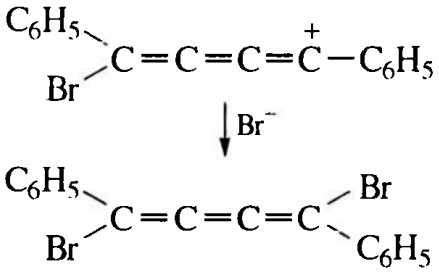
Điphenylbutađiin

Điphenylbutađiin khá bền ở nhiệt độ phòng, nóng chảy ở 88°C, được điều chế từ phenyletinyl magie bromua và 2-iođ-1-phenylaxetilen với sự có mặt của coban (II) clorua :

$$C_6H_5C\equiv CMgBr + IC\equiv CC_6H_5 \xrightarrow{CoCl_2} C_6H_5C\equiv C-C\equiv CC_6H_5 + MgBrI$$

Cộng brom vào điphenylbutađiin ta nhận được dẫn xuất của cumulen :

$$C_6H_5C\equiv C-C\equiv CC_6H_5 + Br_2 \xrightarrow{-Br^-}$$

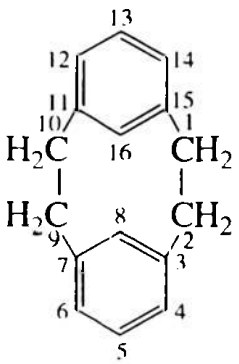


(*E*)-1,4-đibrom-1,4-điphenylbutatrien là chất rắn kết tinh màu vàng, nóng chảy ở 136 – 137°C.

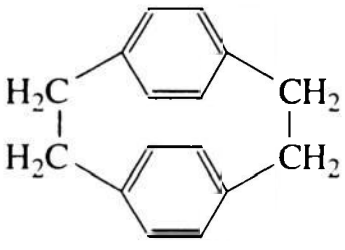
Hiđrocacbon thơm đa vòng có cầu nối no

Hiđrocacbon thơm đa vòng cầu nối no (xiclopoliphenylankan) có tên xiclophan là các dẫn xuất có cầu nối của các vòng benzen. Nếu cầu nối là hai cacbon và các nhóm cầu nối xuất phát từ vị trí *meta* ta có [2.2] metaxiclophan, nếu ở vị trí *para* ta có [2.2] paraxiclophan v.v...

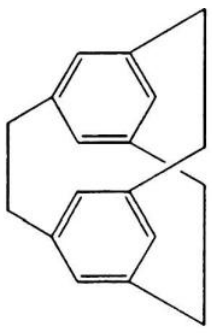
Thí dụ :



[2.2] metaxiclophan

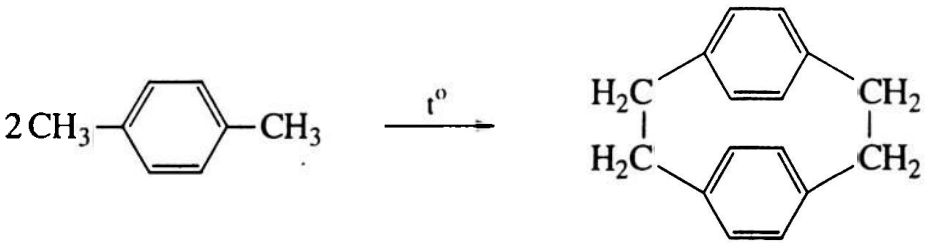


[2.2] paraxiclophan

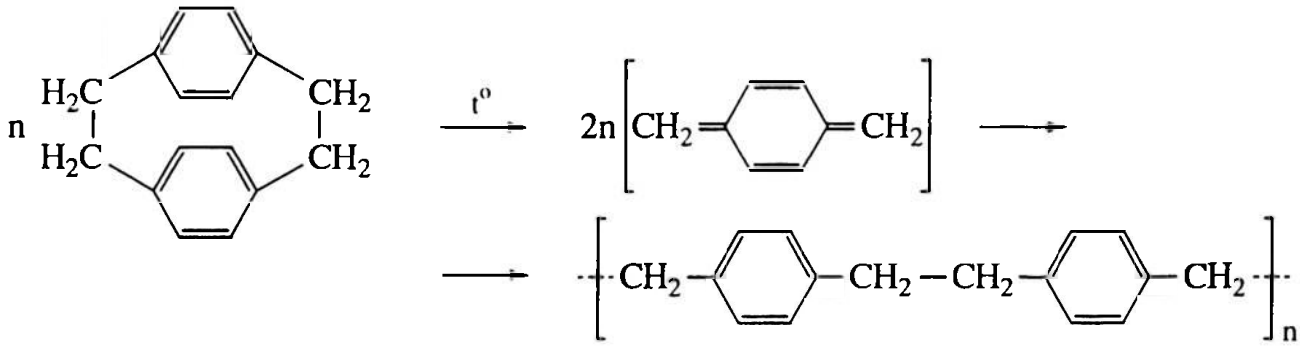


[2.2.2](1,3,5) xiclophan

[2.2] Paraxiclophan được điều chế từ *p*-xilen bằng phản ứng đehiđro hoá ở khoảng 900°C



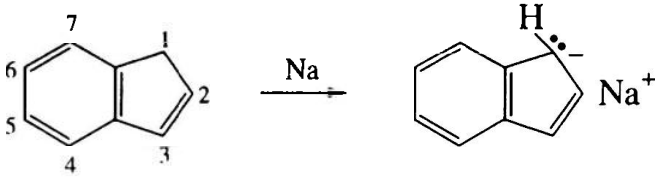
Trong công nghiệp người ta tiến hành polime hoá [2.2] paraxiclophan bằng nhiệt để điều chế chất dẻo bền nhiệt parilen (poli *p*-xilylen)



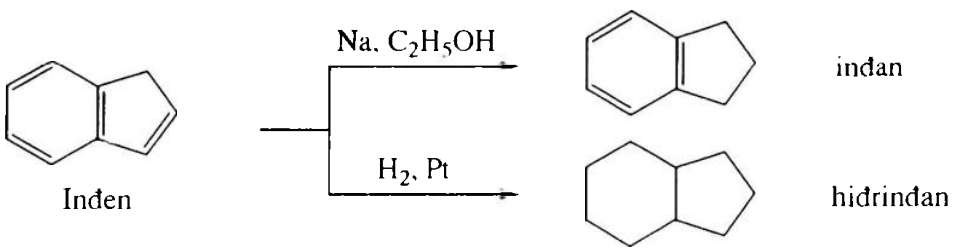
Trong xiclophan có sự tương tác của các hệ thống electron π của các vòng benzen nằm trên dưới nhau, đặc biệt đối với [2.2] paraxiclophan, khoảng cách giữa hai vòng benzen ngắn hơn khoảng cách giữa các mặt phẳng của nhân benzen trong tinh thể (nhỏ hơn 3.4 Å). Chính vì vậy mà cấu dạng phẳng của benzen bị biến dạng, có sự tương tác xuyên vòng của các nhân benzen, thí dụ khi một nhân có nhóm hút electron thì nhân thứ hai không tiếp nhận phản ứng thế electrophin (phản ứng hoạt hoá xuyên vòng).

4.10 Hiđrocacbon thơm đa vòng giáp cạnh

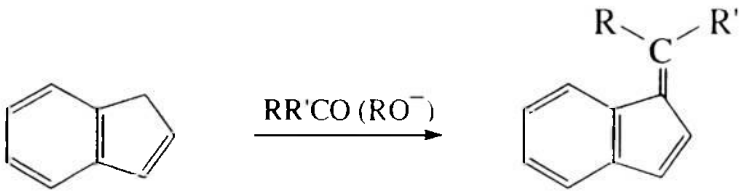
Inđen có trong nhựa than đá. Khi đun phân đoạn chứa inđen với natri kim loại sẽ tách được muối natri của inđen ; tiến hành chưng cất lôi cuốn hơi nước sẽ nhận được inđen tinh khiết.



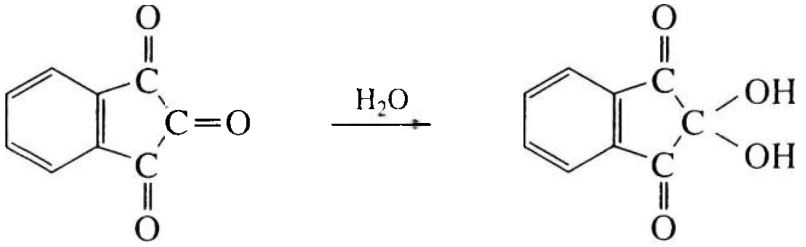
Inđen là chất lỏng không màu, dễ bị polime hoá (t_{nc} – 2°C, t_s 182°C). Khi xử lí với natri trong ancol, inđen bị khử đến inđan (hiđrinđen, t_s 177°C). Khi hiđro hoá xúc tác inđen chuyển thành hiđrinđan (bixiclo [4.3.0] nonan).



Inden, tương tự xiclopenta-1,3-dien, khi có mặt kiềm sẽ ngưng tụ với anđehit và xeton để tạo thành benzphunven :

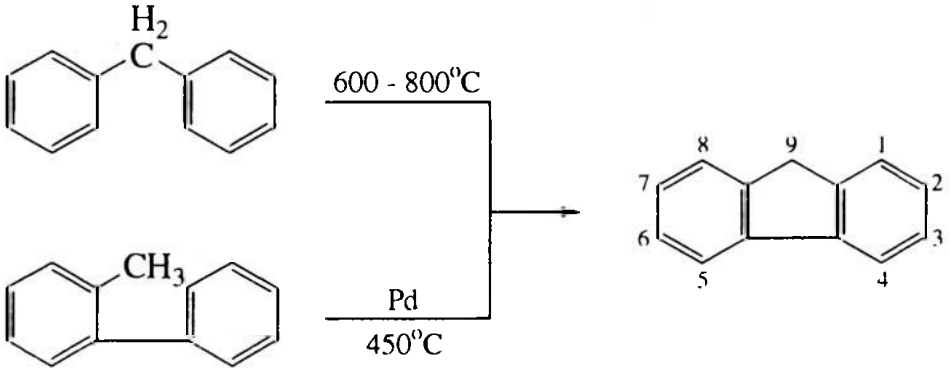


Dẫn xuất quan trọng nhất của inđen là ninhiđrin (hiđrat của inđan-1,2,3-trion) được dùng làm thuốc thử xác định axit amin, polipeptit, protein dựa vào sự tạo màu khi cho các chất này tác dụng với ninhiđrin.

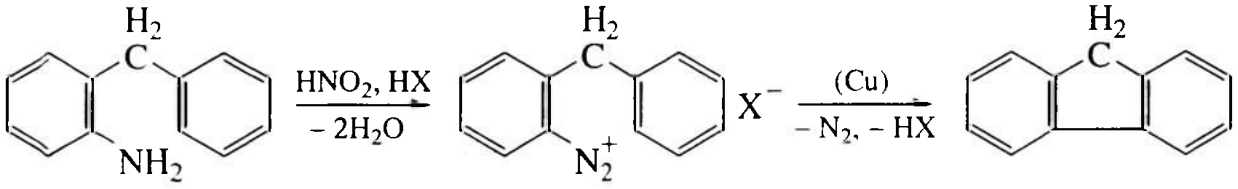


Inđan-1,2,3-trion Ninhiđrin

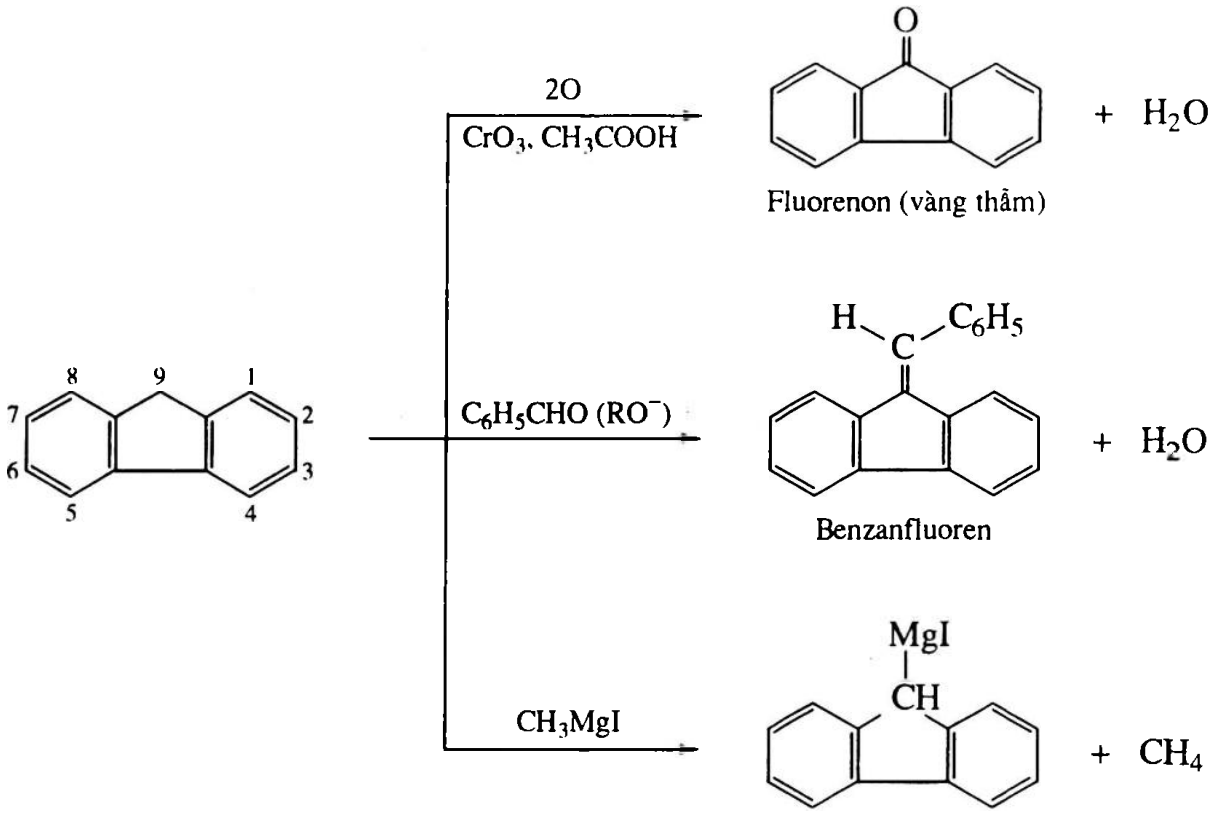
Fluoren. Cũng giống như inđen, có thể tách fluoren từ nhựa than đá qua dẫn xuất natri tương ứng. Ngoài ra, có thể điều chế bằng cách đehiđro hoá nhiệt điphenylmetan hoặc đehiđro hoá xúc tác 2-metylbiphenyl :



Cũng có thể điều chế fluoren bằng phản ứng Pschorr từ 2-aminođiphenylmetan :



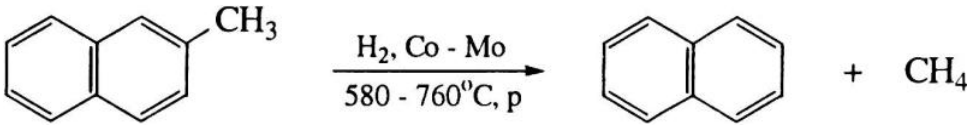
Fluoren tạo thành dạng hình tấm, lóng lánh, không màu, nóng chảy ở 115°C, trong phân tử có nhóm metylen hoạt động, dễ bị oxi hoá hoặc ngưng tụ với anđehit và xeton, phản ứng với hợp chất cơ magie :



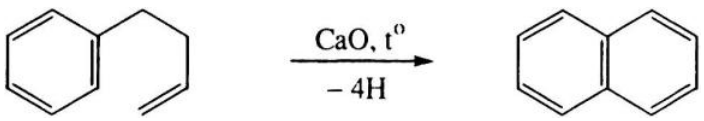
Trong phản ứng thế electrophin, nhóm thế đầu tiên sẽ vào vị trí số 2, nếu thế tiếp tục sẽ được dẫn xuất hai nhóm thế ở vị trí 2,7.

Naphtalen

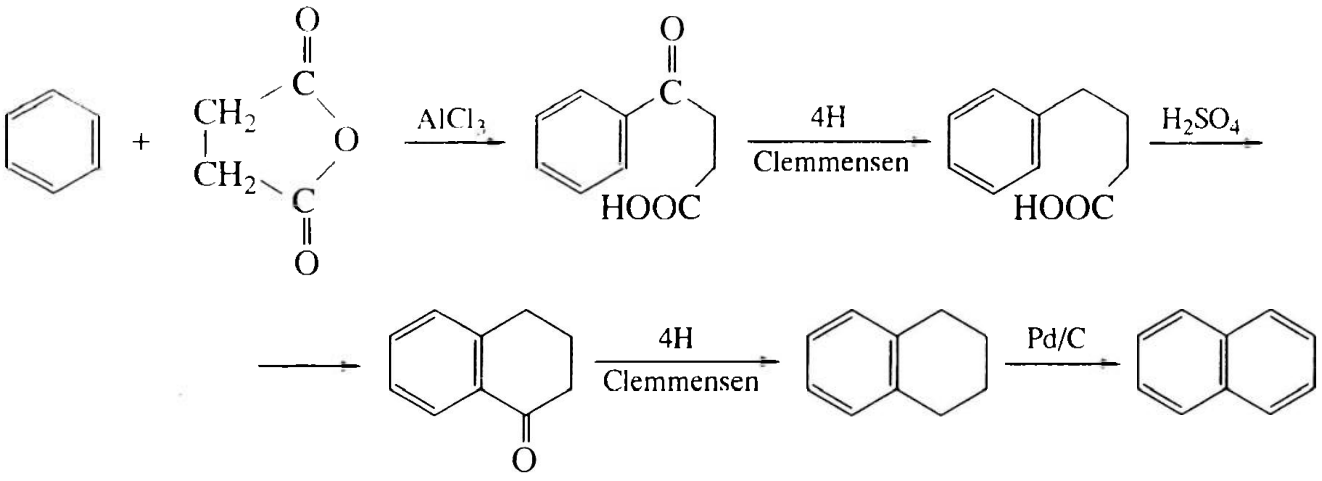
Năm 1819 Gacđen (Garden) đã tách được naphtalen từ nhựa than đá với hàm lượng khoảng 6%, vì vậy phương pháp này vẫn còn ý nghĩa trong công nghiệp. Ngày nay, từ dầu mỏ, đặc biệt từ phần cặn của hỗn hợp sản phẩm refominh xúc tác, gasolin có chứa nhiều metylnaphtalen, bằng phản ứng hiđrođeankyl hoá sẽ thu được naphtalen



Đehiđro hoá đóng vòng 4-phenylbut-1-en trên canxi oxit cũng tạo thành naphtalen

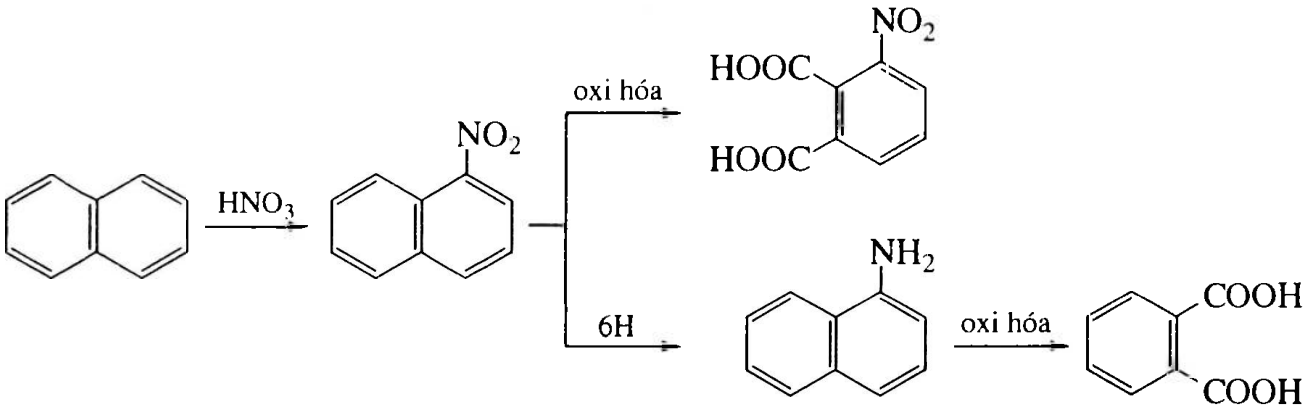


Từ benzen, bằng phản ứng axyl hoá theo Friđen-Crap nhận được γ-xetoaxit, khử hoá Clemmensen đến axit, dưới tác dụng của axit sunfuric hoặc axit photphoric, chuyển thành α-tetralon, sau đó khử hoá theo Clemmensen nhận được tetralin và cuối cùng đehiđro hoá trên xúc tác Pd/C, naphtalen sẽ được tạo thành.



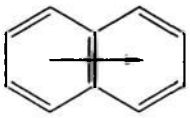
α-Tetralon Tetralin

Naphtalen kết tinh dưới dạng bản mỏng lóng lánh không màu (t_{nc} 80,3°C), dễ bay hơi, có mùi đặc trưng. Naphtalen là hệ vòng liên hợp với 10 electron π, có công thức $C_{10}H_8$. Mười electron π này phân bố trong hai vòng. Việc tồn tại hai vòng, mỗi vòng có 6 C ở naphtalen đã được Grebe chứng minh năm 1869 nhờ quá trình nitro hoá rồi oxi hoá thu được axit-3-nitrophtalic. Nhưng khi khử hoá nitronaphtalen rồi oxi hoá thì thu được axit phtalic, chứng tỏ vòng chứa nhóm nitro đã bị phân huỷ, nghĩa là trong khung của naphtalen vòng thứ hai cũng là một nhân benzen

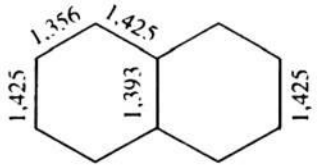


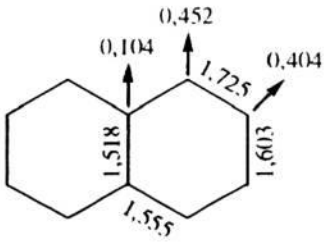
Ngày nay, người ta biết rằng nhóm nitro phản hoạt hóa nhân thơm nên phản ứng oxi hoá xảy ra ở nhân benzen không mang nhóm thế NO_2. Ngược lại, nhóm amino hoạt hoá nhân thơm và phản ứng oxi hóa đã xảy ra ở nhân benzen mang nhóm thế này.

Vì chỉ có một vòng có lục tử π, năng lượng giải toả của naphtalen 255,2 kJ/mol, ít hơn đáng kể so với hai phân tử benzen (2 × 105,5 = 301 kJ/mol), do đó naphtalen có khả năng phản ứng cao hơn benzen. Theo Clar thì hai electron từ lục tử π của vòng bên trái sẽ chuyển sang vòng bên phải và có thể tạo ra lục tử mới ở bên kia :

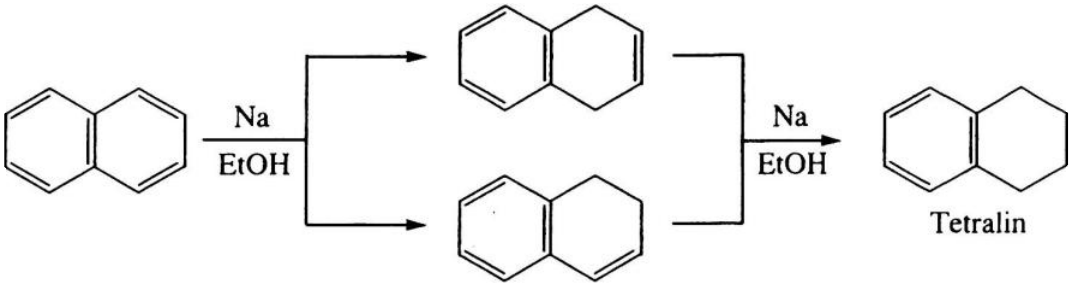


Thực tế, tính đối xứng của các nhân benzen trong naphtalen giảm đi nhiều và khoảng cách C – C không còn đồng đều mà thay đổi luân phiên (theo dữ kiện Rơnghen).

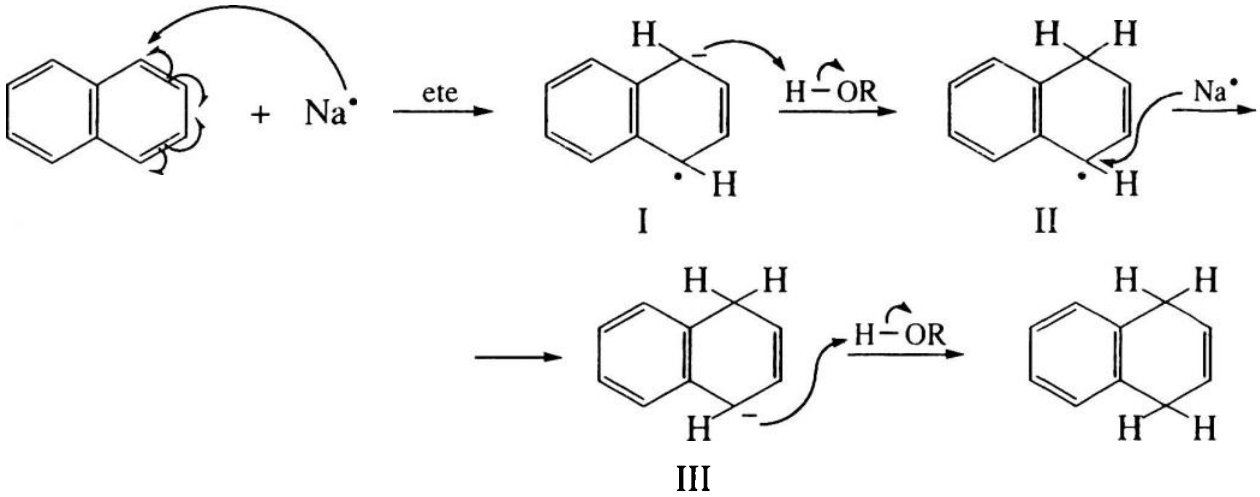




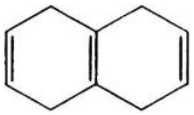
Như vậy, liên kết α-β hoạt động hơn liên kết β-β, vị trí α dễ phản ứng hơn vị trí β. Khi khử hóa naphtalen bằng natri trong ancol, tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng mà ta nhận được 1,4- hoặc 1,2-đihiđronaphtalen hoặc tetralin (1,2,3,4-tetrahiđronaphtalen)



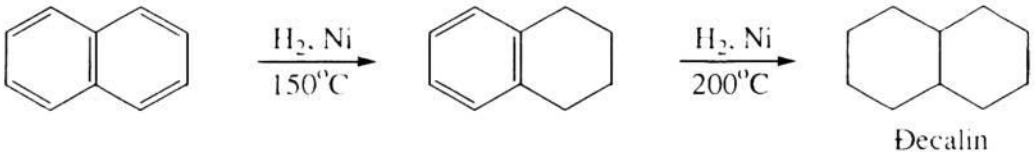
Ở đây, naphtalen có khả năng lấy electron từ Na tạo ra gốc I (natri naphtalua). Anion gốc này chuyển thành gốc II khi lấy proton từ ancol, sau đó lấy electron từ Na để chuyển thành anion III và cuối cùng nhận tiếp proton cho ta sản phẩm 1,4-đihiđronaphtalen (t_{nc} 25°C).



Sự khử hóa bằng kim loại hòa tan (khử hóa Birch) (hòa tan naphtalen vào dung môi ete, thêm natri và thêm tiếp amoniac lỏng và ancol) nếu có dư natri thì sẽ nhận được 1,4,5,8-tetrahiđronaphtalen (t_{nc} 58°C)



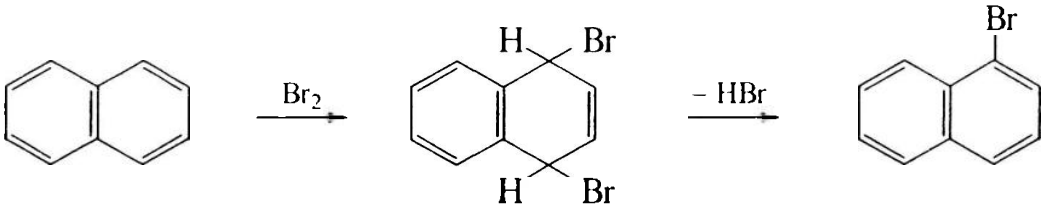
Hiđro hóa xúc tác naphtalen cho ta tetralin, chỉ khi ở nhiệt độ cao thì vòng thứ hai mới bị hiđro hoá cho đecalin (đecahiđronaphtalen, bixiclo [4.4.0] đecan)



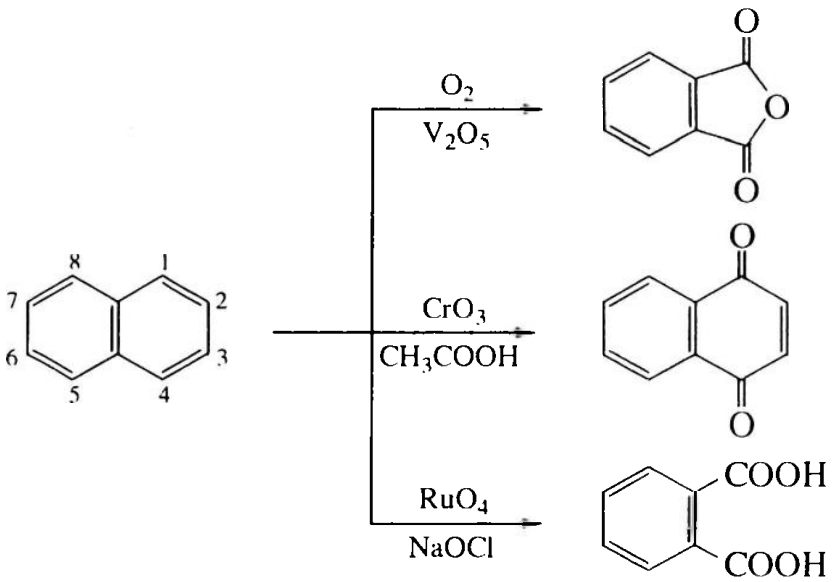
Phản ứng chuyển hóa naphtalen thành 1,2-đihiđronaphtalen có $\Delta H = -9,4$ kcal/mol, trong khi đó phản ứng hiđro hoá benzen thành 1,2-đihiđrobenzen có $\Delta H = +5,6$ kcal/mol. Điều đó chứng tỏ tính thơm của naphtalen không bằng tính thơm của benzen.

1,2-Đihiđronaphtalen có thể bị dị hóa thành naphtalen và tetralin

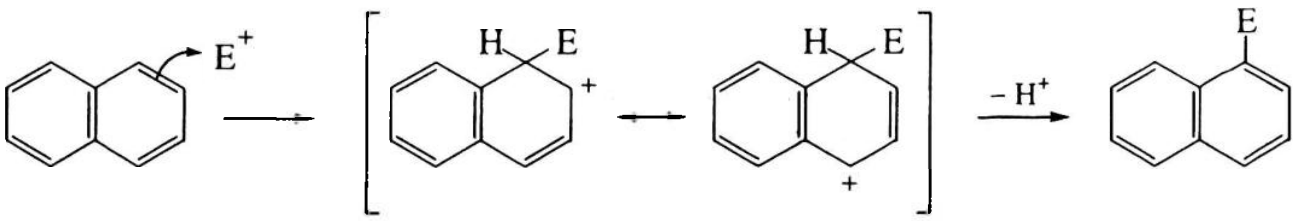
Tetralin phản ứng như một *ortho*-điankylbenzen. Tetralin khử hoá brom thành hiđro bromua, dưới ánh sáng mặt trời nguyên tử halogen tấn công vào vòng no của tetralin, còn khi có xúc tác và trong tối thì nó tấn công vào nhân thơm. Naphtalen cũng tiếp nhận phản ứng cộng clo dưới ánh sáng mặt trời cho 1,2,3,4-tetraclo-1,2,3,4-tetrahiđronaphtalen, còn khi không có xúc tác thì cộng vào vị trí 1,4, đồng thời sản phẩm cộng dễ dàng tách HX tạo ra các sản phẩm thế α-halonaphtalen :



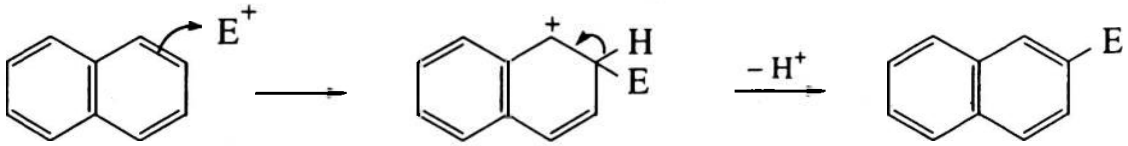
Tuỳ thuộc vào tác nhân oxi hóa mà ta có các sản phẩm oxi hóa khác nhau. Thí dụ : với V_2O_5 ta nhận được anhiđrit phtalic, với oxit crom trong axit axetic hoặc amoni xeri sunfat sẽ được *p*-naphtoquinon (màu vàng, t_{nc} 126°C), còn với tác nhân oxi hóa mạnh như bicromat, ruteni tetraoxit cùng với $NaIO_4$ hoặc NaOCl, naphtalen chuyển thành axit phtalic



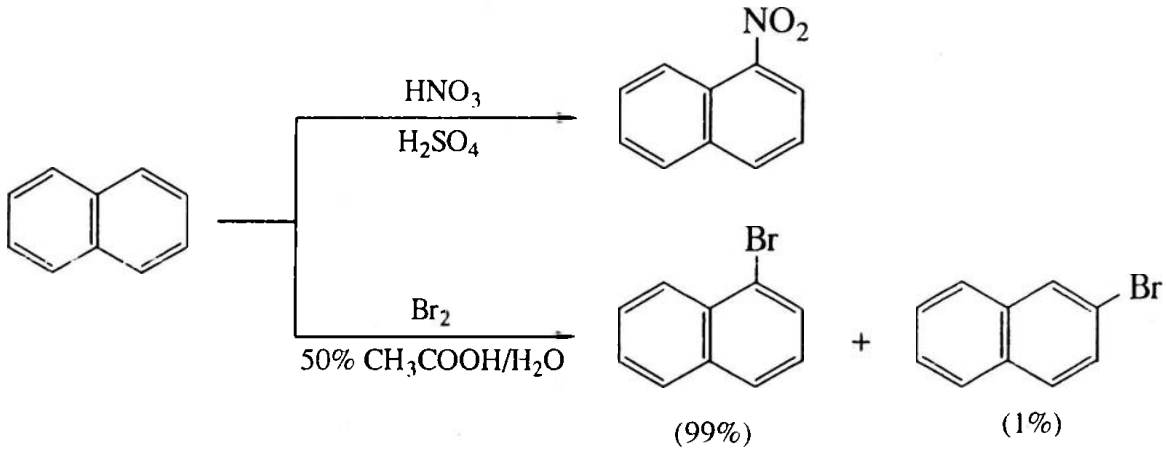
Naphtalen cũng tham gia phản ứng thế. Sự thế đầu tiên xảy ra trong điều kiện kiểm soát động học và trong trường hợp này vị trí 1 (vị trí α) là chọn lọc vùng. Thật vậy, với sự tấn công electrophin vào naphtalen ta sẽ có các cabocation trung gian khác nhau (vòng benzenoit). Vị trí nào tạo được cacbocation trung gian nhiều hơn thì vị trí ấy chiếm ưu thế, nghĩa là điện tích dương được giải toả nhiều hơn. Thực tế, khi tấn công vào vị trí α ta có hai cacbocation trung gian :



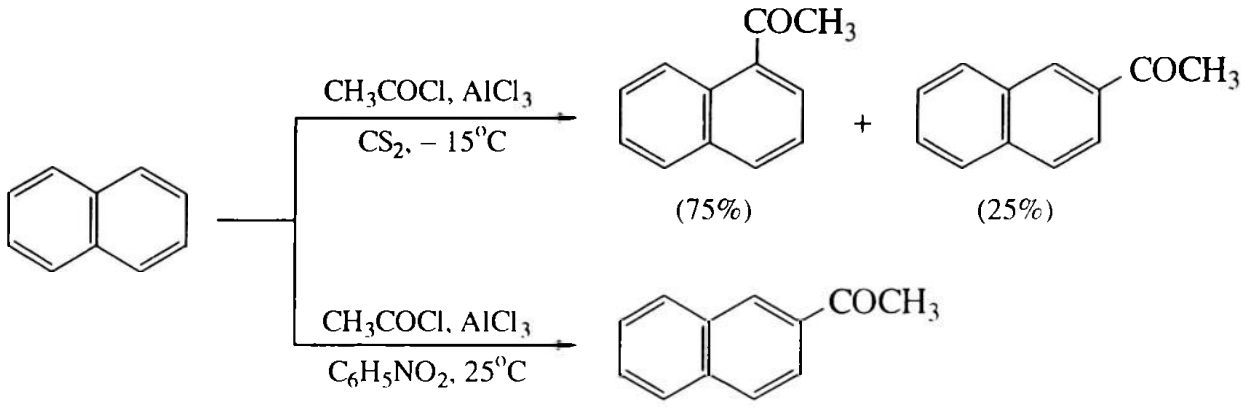
Còn khi tấn công β ta chỉ có một cacbocation trung gian :



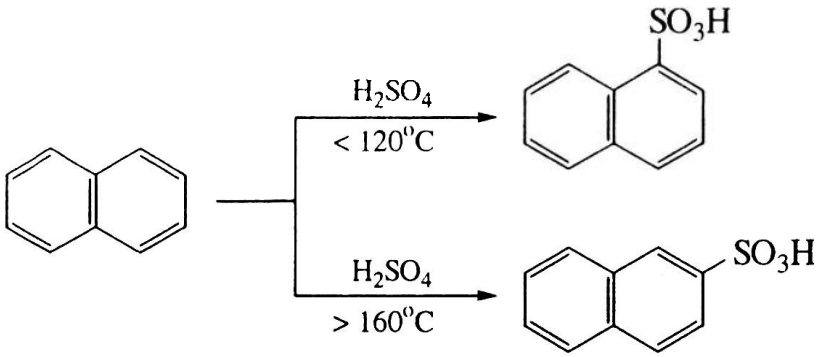
Như vậy, phản ứng thế electrophin một lần ở naphtalen xảy ra chủ yếu ở vị trí α. Thí dụ :



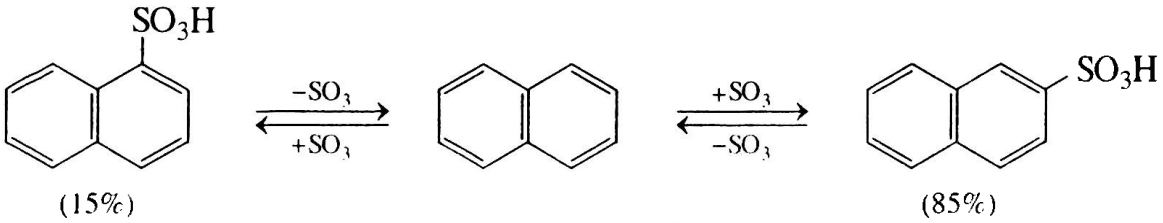
Đôi khi, một sự thay đổi tác nhân hay điều kiện phản ứng có thể làm thay đổi sự định hướng. Chẳng hạn, phản ứng axyl hóa Friđen-Crap, nếu tiến hành trong cacbon đisunfua sẽ cho chủ yếu đồng phân α (75%), còn nếu xảy ra trong nitrobenzen thì đồng phân β là sản phẩm chính



Ngoài ra, đối với phản ứng sunfo hóa naphtalen, nếu tiến hành ở nhiệt độ không cao lắm (< 120°C) sẽ dễ dàng nhận được axit α-naphtalensunfonic (khống chế về mặt động học). Nếu tiến hành ở nhiệt độ cao hơn (> 160°C) và kéo dài thời gian phản ứng thì axit β-naphtalensunfonic là sản phẩm chính (khống chế về mặt nhiệt động)

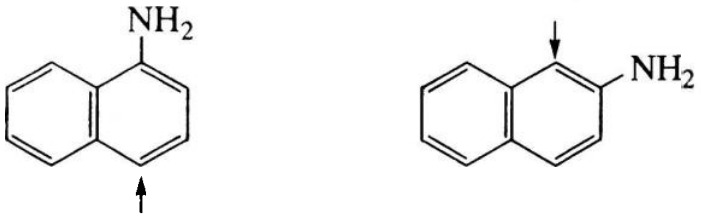


Cũng có thể giải thích điều này là do hoạt tính nucleophin cao của các cacbon α của naphtalen, nhóm α-sunfo ở nhiệt độ cao dễ dàng bị tách ra và được thế bằng hiđro, hoặc là tồn tại một phản ứng cân bằng, ở nhiệt độ cao axit α-naphtalensunfonic bị chuyển qua hợp chất trung gian là naphtalen tự do thành axit β-naphtalensunfonic

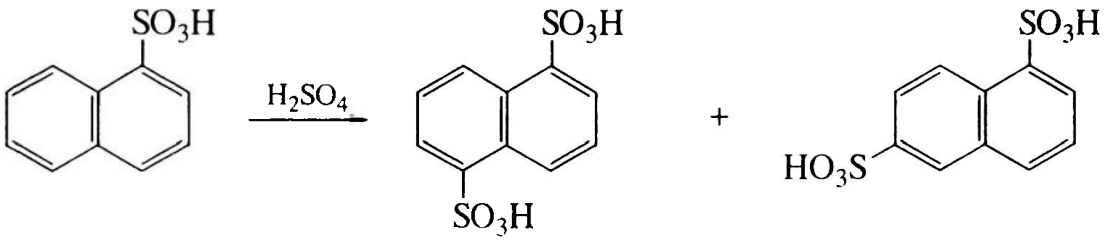


Trong trường hợp thế hai lần thì nhóm thế thứ hai có thể vào nhân đã có nhóm thế cũng như vào nhân chưa bị thế. Ta có thể nêu lên một số quy tắc và tác dụng định hướng của nhóm thế sẵn có trong nhân như sau :

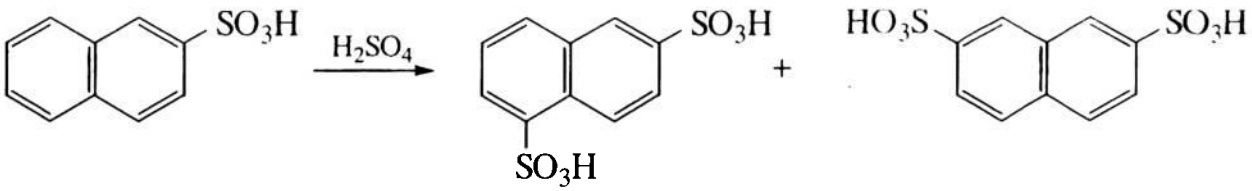
Nhóm thế loại một, đặc biệt là nhóm – OH, – NH_2, khi ở vị trí α (vị trí 1) thì sẽ định hướng nhóm thế mới chủ yếu vào các vị trí *o*- và *p*- (vị trí 2,4), cũng có khi vào vị trí 5 và 7. Nếu các nhóm này ở vị trí β (vị trí 2) thì sự thế tiếp theo xảy ra chủ yếu ở vị trí 1, cũng có khi vào vị trí 8 và 6. Thí dụ :



Nhóm thế loại hai như – NO_2, – SO_3H, – COOH phản hoạt hóa nhân thơm nên chỉ định hướng vào vòng benzen chưa thế. Khi nhóm thế này ở vị trí 1 sẽ định hướng chủ yếu vào 5, 6 hoặc 8. Khi ở vị trí 2 thì định hướng vào 5, 6 hoặc 7. Thí dụ :

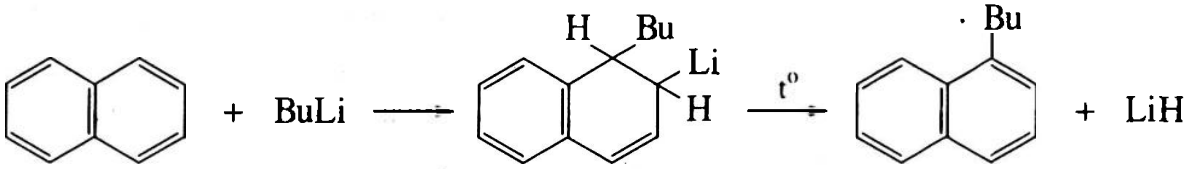


Axit naphtalen-1,5-đisunfonic Axit naphtalen-1,6-đisunfonic

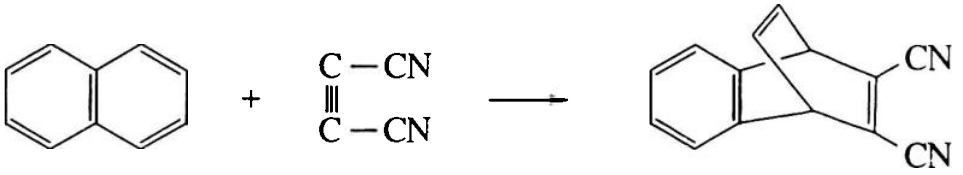


Axit naphtalen-2,6-đisunfonic Axit naphtalen-2,7-đisunfonic

Ta không thể ankyl hóa naphtalen theo Friđen-Crap vì naphtalen hoạt động có thể phản ứng với xúc tác hoặc kết hợp cho binaphtyl. Để có thể ankyl hóa được phải dùng các hợp chất cơ kim như butyl lithi hoặc cơ magie :



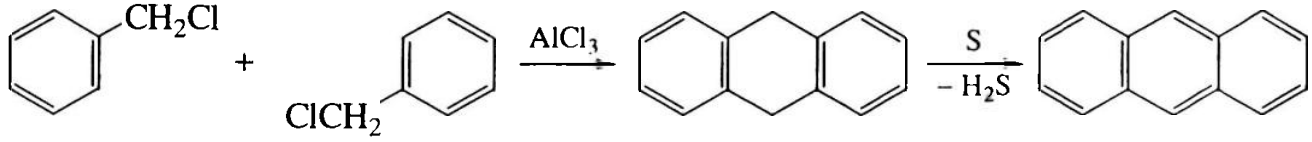
Naphtalen cũng tham gia phản ứng Đinxơ-Anđơ với các đienophin hoạt động như đixianaxetilen, benzin ở điều kiện khắc nghiệt hơn.



Naphtalen được dùng làm thuốc chống nhậy (băng phiến), là nguyên liệu cho công nghiệp chất màu thông qua việc điều chế các naphtol, naphtylamin, các dẫn xuất sunfo cũng như được dùng để sản xuất anhiđrit phtalic.

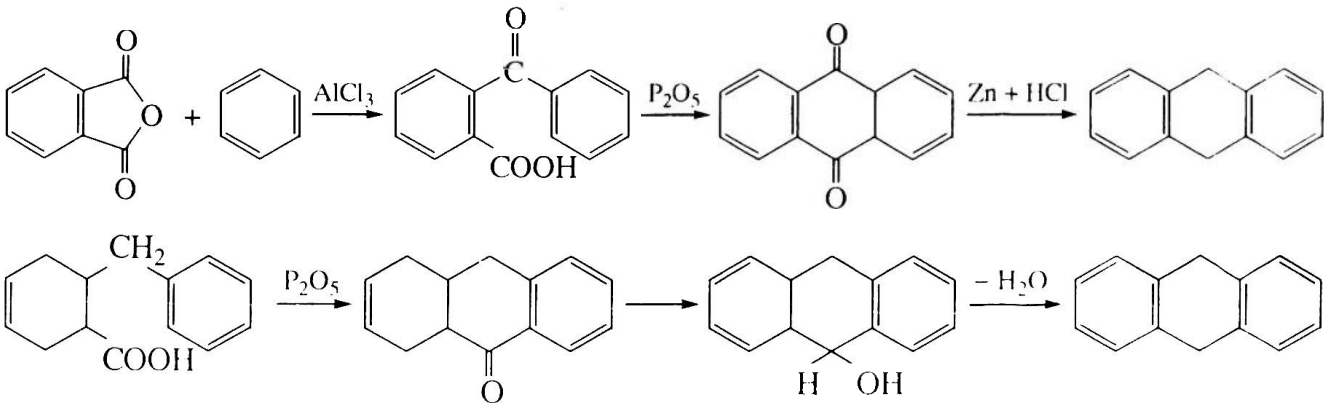
Antraxen

Antraxen có trong nhựa than đá với hàm lượng tối đa là 0,5% và trong công nghiệp vẫn tách antraxen từ nhựa than đá. Có một số phương pháp tổng hợp được sử dụng để điều chế antraxen là từ benzyl clorua :

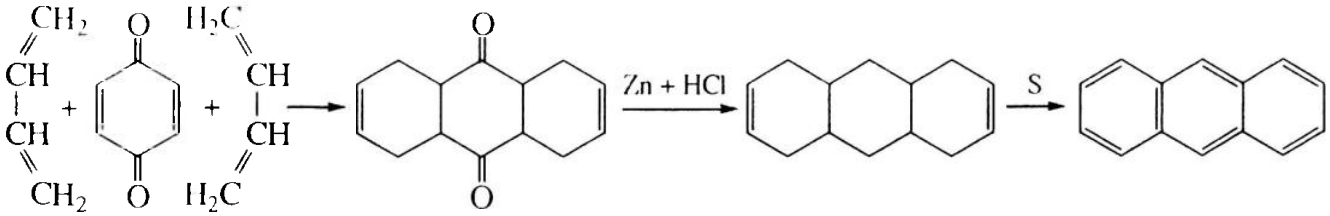


Đihiđroantraxen

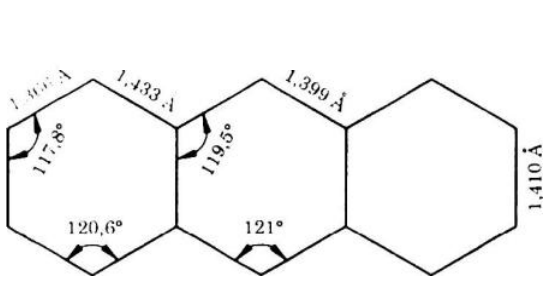
Từ anhiđrit phtalic và benzen cũng như từ axit *o*-benzyltetrahiđrobenzoic đều cho sản phẩm trung gian là đihiđroantraxen để đehiđro hoá thành antraxen như trên :

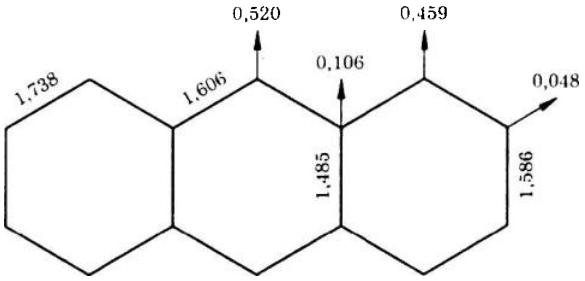


Cũng có thể áp dụng phản ứng Đinxơ-Anđơ đối với butađien và *p*-benzoquinon



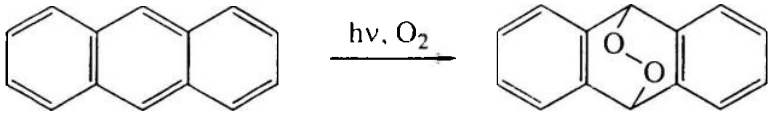
Kích thước và sự phân bố các electron π trong antraxen không đồng đều.



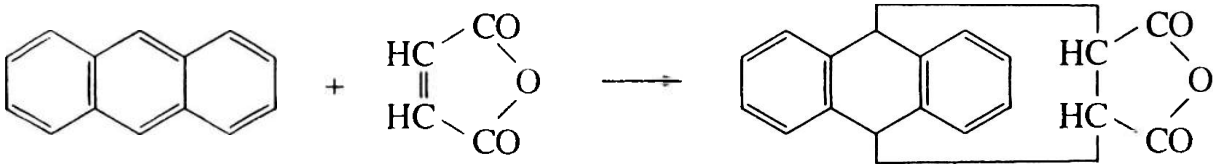


Khuynh hướng cho phản ứng cộng ở vị trí 9,10 để trở thành hệ có hai vòng benzen khá mạnh.

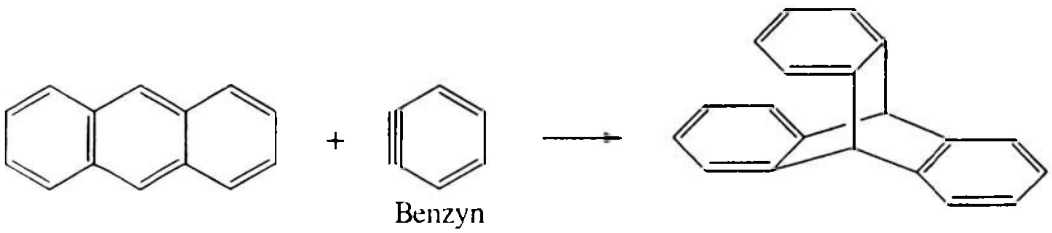
Nếu chiếu tia tử ngoại vào dung dịch antraxen trong khí quyển oxi thì sẽ nhận được antraxen peoxit.



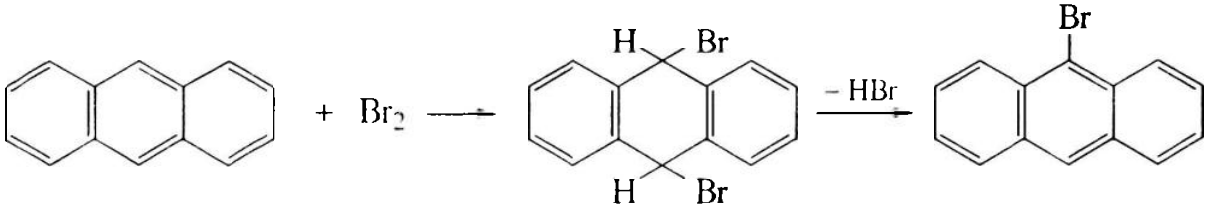
Phản ứng với anhiđrit maleic được dùng để định lượng antraxen



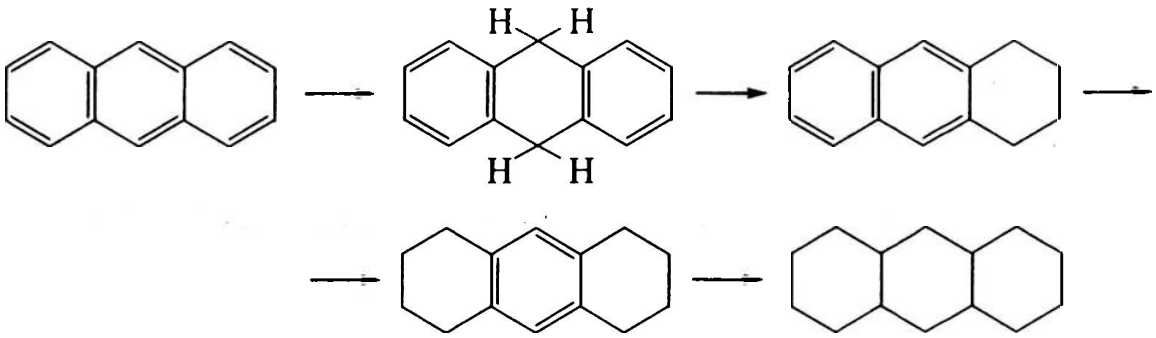
Triptixen là những tinh thể bền không màu, t_{nc} 255°C, là sản phẩm của phản ứng giữa antraxen và benzyn, dùng để bẫy benzyn vì benzyn là chất trung gian kém bền.



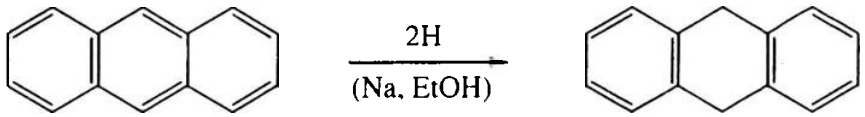
Clo và brom đầu tiên cộng vào vị trí 9,10 của antraxen, sau đó tách hiđro halogenua cho sản phẩm thế :



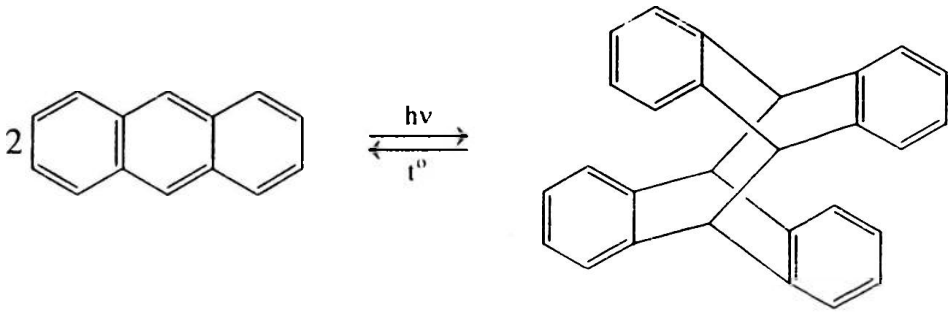
Với nitơ đioxit (N_2O_4) phản ứng cũng xảy ra tương tự như cộng halogen. Khi hiđro hóa trên xúc tác phản ứng xảy ra đến cùng để cho pehiđroantraxen $C_{14}H_{24}$.



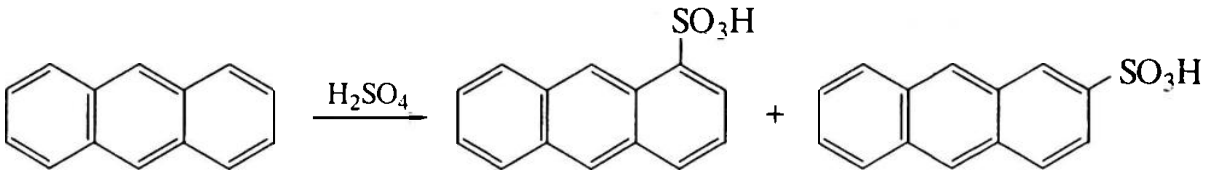
Nếu hiđro hóa bằng Na trong etanol thì sẽ nhận được 9,10-đihiđroantraxen.



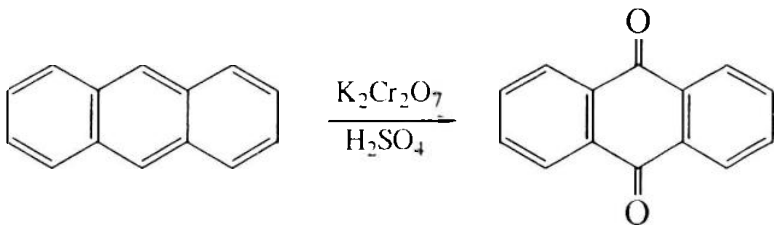
Đime hóa là phản ứng thuận nghịch : Khi chiếu sáng thì nhận được điantranxen, nếu để trong tối điantraxen tự đepolime hóa thành antraxen



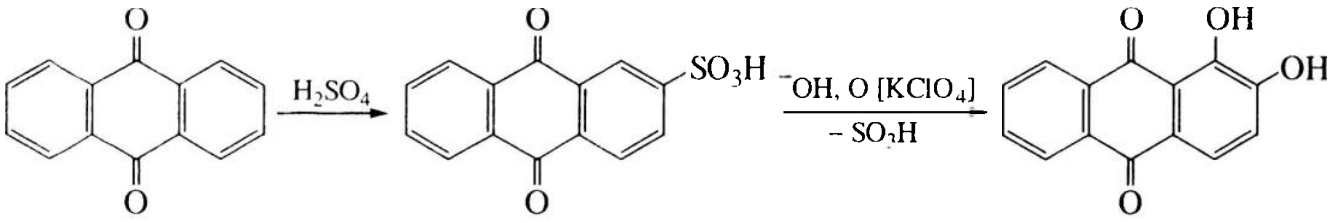
Phản ứng thế electrophin nói chung cũng ưu tiên cho vị trí 9 và 10 ; tuy nhiên khi sunfo hóa thì sẽ tạo thành hỗn hợp axit antraxen-1-sunfonic và axit antraxen-2-sunfonic :



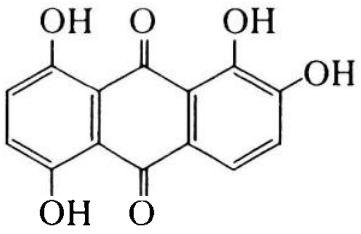
Dưới tác dụng của các chất oxi hóa mạnh như axit nitric đặc, natri bicromat... antraxen bị oxi hóa đến antraquinon, là tinh thể hình kim màu vàng, t_{nc} 86°C, t_s 382°C, dễ thăng hoa, tan tốt trong benzen sôi.



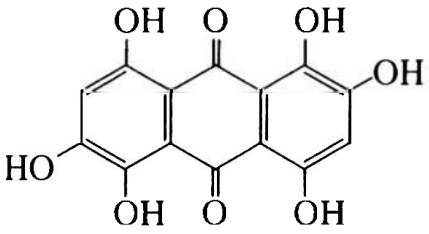
Antraquinon là nguyên liệu để sản xuất các chất màu alizarin và inđantren. Thí dụ :



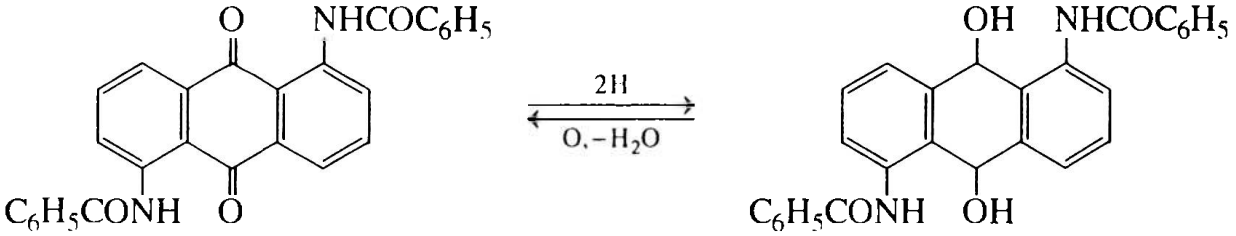
Alizarin



Bocdo alizarin



Xanh antraxen

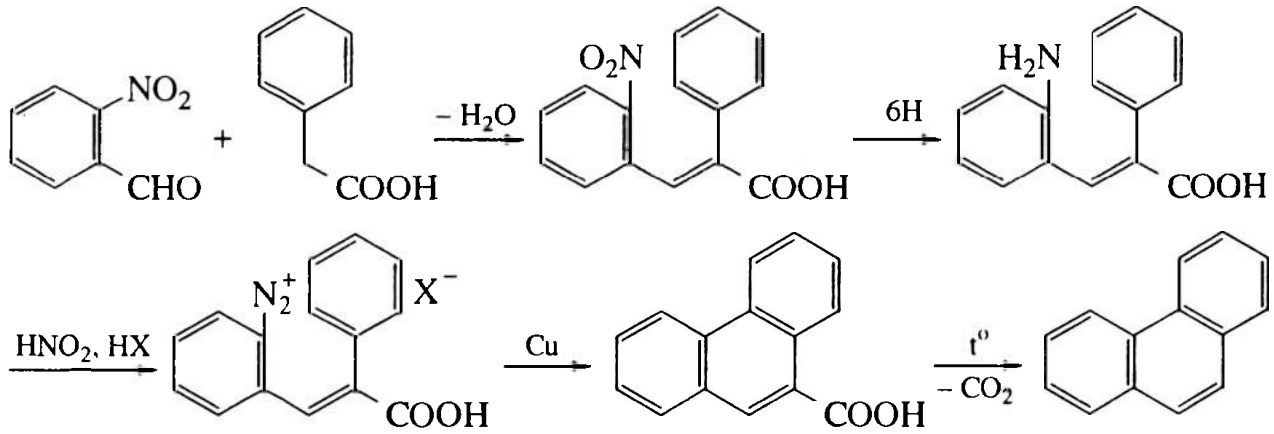


Vàng indantren

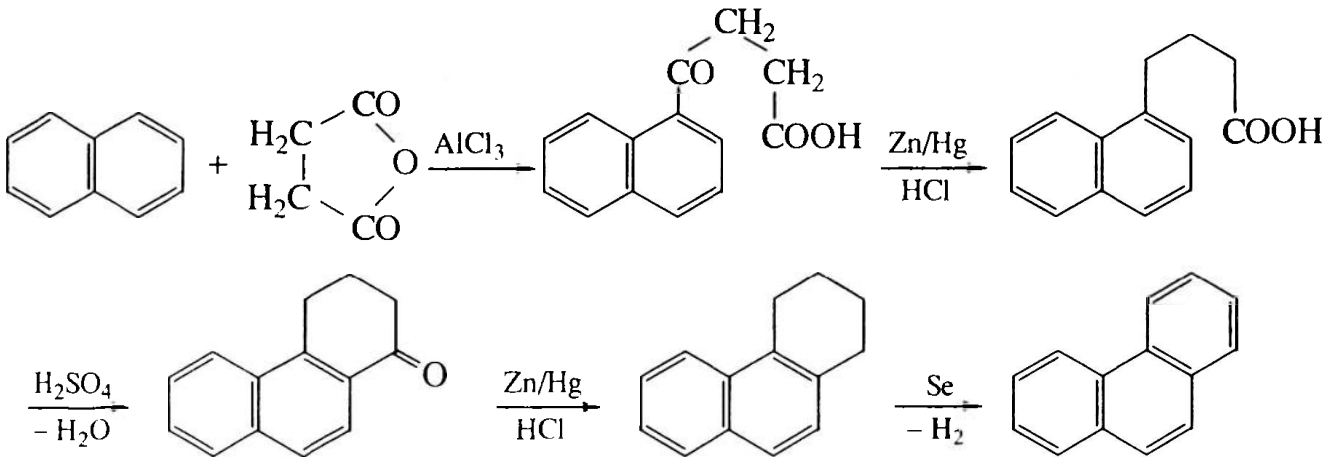
Hợp chất loco

Phenantren

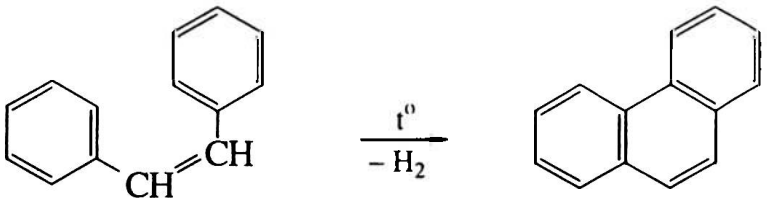
Phenantren đã được Grebe (Graebe) tìm thấy trong nhựa than đá (1872). Có thể tổng hợp phenantren từ *o*-nitrobenzanđehit với axit phenylaxetic :



Nguyên liệu cho tổng hợp Hauôt (Haworth) là naphtalen và anhidrit sucxinic :



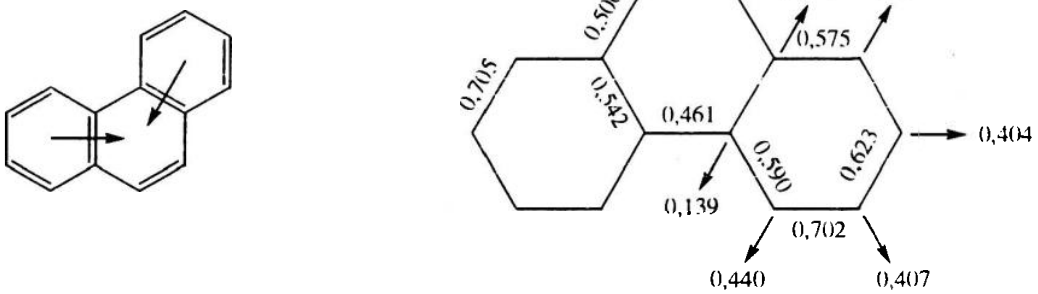
Khi đun nóng stinben ta cũng thu được phenantren :



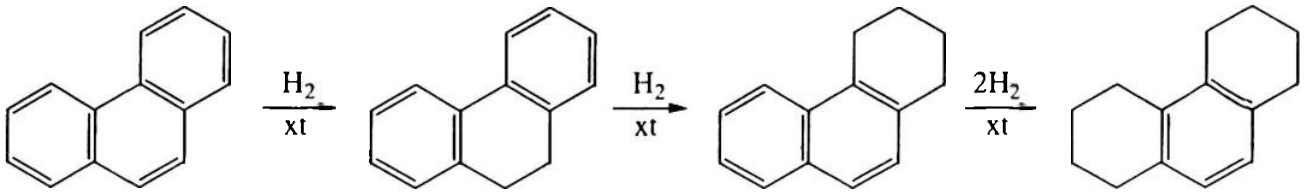
Phản ứng này cho thấy hệ thống các liên kết có trong khung của stinben cũng đồng thời xuất hiện ở khung của phenantren. Như vậy, phenantren là đồng phân "*góc*" của antraxen, ba nhân benzen trong phenantren không nằm trên một đường thẳng mà nằm gãy góc.

Phenantren tạo thành tinh thể hình lá lóng lánh, không màu, nóng chảy ở 101°C. Dung dịch của nó trong benzen phát huỳnh quang màu xanh.

Trong công thức của phenantren có thể tách ra hai lục tử π và giản đồ phân tử như sau :

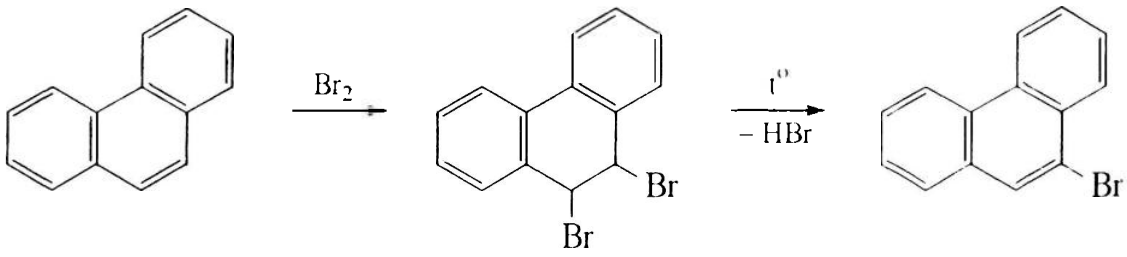


Các nguyên tử C_9, C_{10} hoạt động nhất, liên kết giữa hai nguyên tử này có đặc trưng của liên kết đôi tinh khiết. Khi hiđro hóa có xúc tác sẽ nhận được đihiđrophenantren, nếu tiếp tục hiđro hóa sẽ lần lượt nhận được 1,2,3,4-tetrahiđro rồi 1,2,3,4,5,6,7,8-octahiđrophenantren

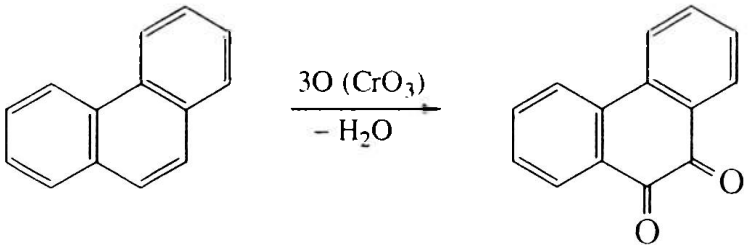


9,10-Đihiđrophenantren

Nếu cho brom phản ứng với phenantren dưới ánh sáng ban ngày thì sẽ nhận được 9,10-đibrom-9,10-đihiđrophenantren, sau đó dưới tác dụng của nhiệt sẽ tách HBr cho ta sản phẩm thế.



Muốn có sản phẩm thế ngay từ đầu thì phải tiến hành phản ứng trong tối với xúc tác nhôm halogenua. Khi oxi hóa thì sẽ nhận được phenantren-9,10-quinon



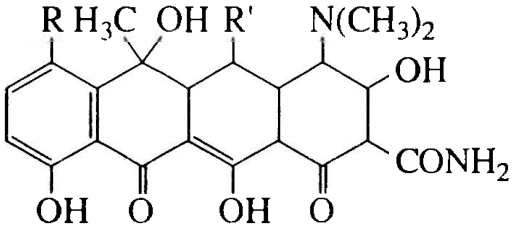
Phản ứng thế electrophin vào phenantren rất phức tạp vì nó cho một hỗn hợp sản phẩm. Thí dụ khi sunfo hóa bằng H_2SO_4 ở 60°C sẽ nhận được 8% axit phenantren-1-sunfonic, 18% ở vị trí 2, 18% ở vị trí 3 và 13% ở vị trí 10.

Phenantren và các dẫn xuất ankyl, aryl của chúng cũng được dùng trong công nghiệp sản xuất chất màu. Bộ khung cacbon của phenantren khá phổ biến trong giới động vật và thực vật.

Các hiđrocacbon có trên ba vòng benzen giáp nhau

Các vòng benzen giáp nhau sắp xếp theo đường thẳng (x. mục 4.8) ta có tetraxen (naphtaxen) màu vàng da cam, pentaxen có màu tím xanh và hexaxen có màu lục thẫm.

Một số chất kháng sinh có quan hệ chặt chẽ về mặt cấu trúc với tetraxen là :



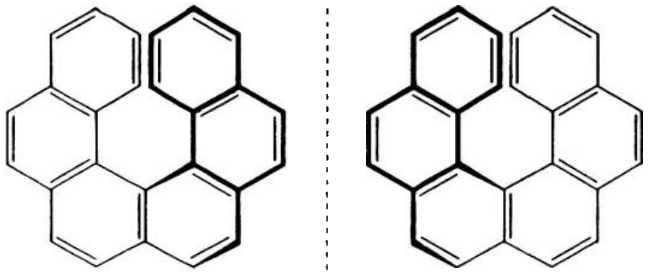
R = R' = H : tetraxiclin

R = Cl, R' = H : aureomixin

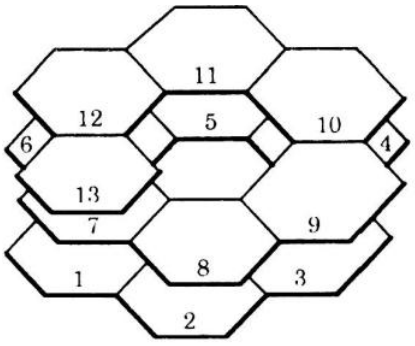
R = H, R' = OH : tetramixin

Dẫn xuất của phenantren, thí dụ crizen (4 vòng) và pixen (5 vòng) có trong nhựa than đá.

Hexahelixen cũng thuộc nhóm phen do Niumen tổng hợp năm 1955. Phân tử hexahelixen có cấu trúc không chồng khít với ảnh gương, do đó tồn tại dưới hai dạng đối quang. Điểm đặc biệt của nhóm helixen là hệ thống vòng có dạng xoắn ốc. Năm 1969 người ta đã tổng hợp được loại helixen gồm 13 vòng giáp nhau.

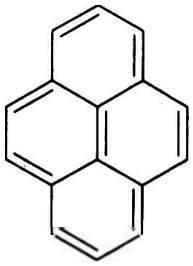


Hai đối quang của hexahelixen với $[\alpha]_D^{24} = -3540^o$ (trong $CHCl_3$)

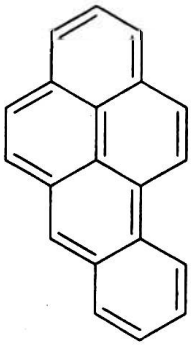


Helixen gồm 13 vòng giáp nhau

Một số hiđrocacbon nhiều vòng giáp ở vị trí peri được xếp thành nhóm riêng, thí dụ piren, 3,4-benzpiren :



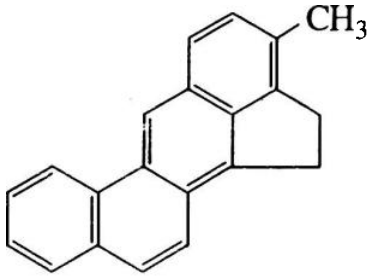
Piren



3,4-Benzpiren

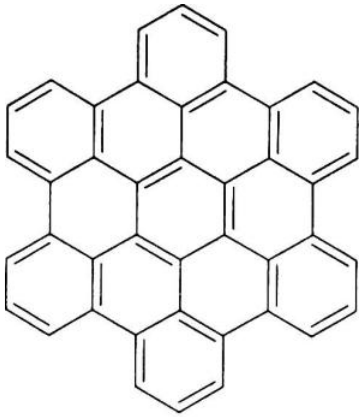
3,4-Benzpiren nóng chảy ở 177°C, được tách ra từ nhựa than đá, có màu vàng sáng ; nó còn được tìm thấy trong khói thuốc lá, là tác nhân gây ung thư.

Metylcholantren là chất rắn, màu vàng sáng, nóng chảy ở 188°C, là chất gây ung thư mạnh.

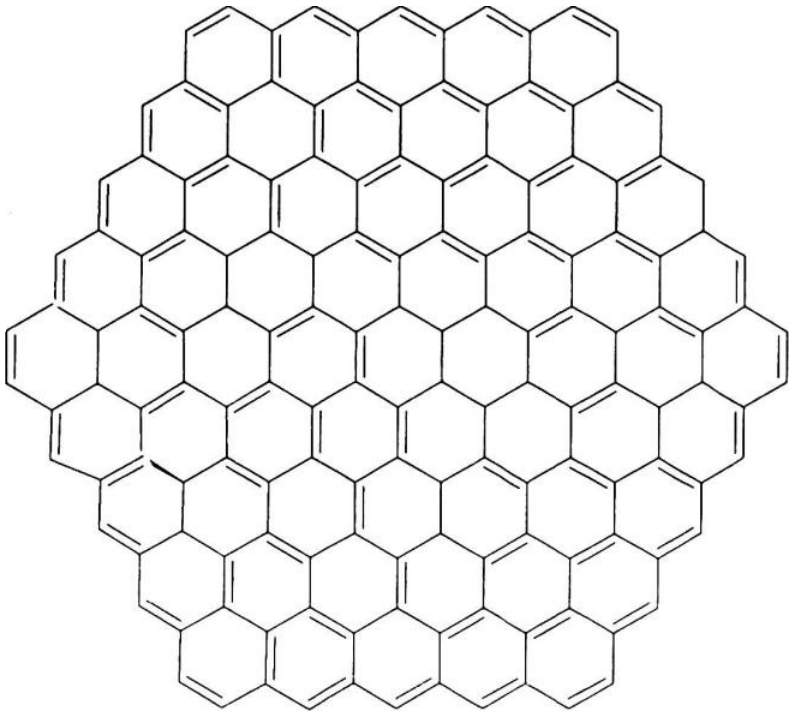


Metylcholantren

Người ta còn tổng hợp được nhiều loại vòng giáp đặc biệt khác như coronen, hexabenzocoronen và $C_{150}H_{30}$ (1985).



Hexabenzocoronen



$C_{150}H_{30}$

C. HỢP CHẤT THƠM KHÔNG CÓ VÒNG BENZEN

Khái niệm tính thơm được dùng để chỉ sự tồn tại một hệ thống electron π có cấu trúc đặc biệt, dẫn đến sự xuất hiện những tính chất đặc biệt ở hợp chất thơm. Hợp chất thơm có những đặc điểm sau :

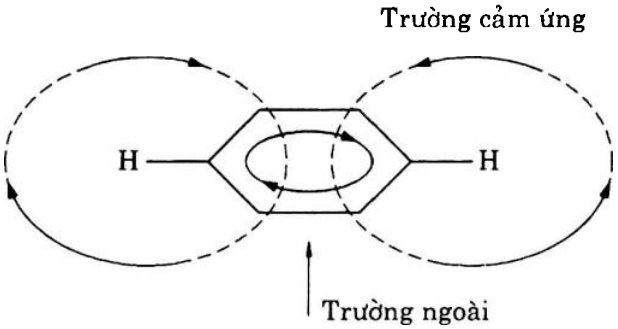
1. Là hợp chất vòng phẳng hoặc gần như phẳng chứa một số liên kết π liên hợp, số electron π trong hệ vòng là 4n + 2, với n là các số tự nhiên (quy tắc Hucken).

2. Mỗi nguyên tử của vòng phải có obitan p không lai hoá, các obitan này song song với nhau và xen phủ nhau tạo thành vòng chung.

3. Các electron π trong vòng được giải toả (không khu trú) làm giảm năng lượng electron của hệ. Năng lượng này được gọi là năng lượng thơm hóa (đối với benzen là 150 kJ/mol).

Như vậy, hợp chất thơm tương đối bền vững về mặt nhiệt động, và khuynh hướng đi vào phản ứng thế với các tác nhân thông thường, cộng vào nối đôi là quan trọng nhất.

Khi dùng khái niệm tính thơm nói trên áp dụng cho những hợp chất không có vòng benzen thì thấy chưa thoả đáng lắm vì lẽ các hợp chất thơm có thể là cation, là anion hoặc các hợp chất lưỡng cực nên tính chất vật lí và hóa học có khác với tính chất của benzen. Mặt khác, người ta thấy rằng tính chất cộng hưởng từ proton có liên quan đến khái niệm mới về tính thơm, cụ thể là dựa vào độ chuyển dịch hóa học của proton. Tính thơm có thể được định nghĩa là khả năng thể hiện dòng cảm ứng vòng. Hợp chất có khả năng này gọi là điatropic (nhạy cảm nghịch từ). Nếu các proton gắn vào vòng dịch chuyển về phía trường thấp so với các hiđro olefin thông thường (δ 5 – 6 ppm) thì phân tử là điatropic và do đó là hợp chất thơm.

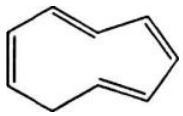


Ngoài ra, người ta còn đưa ra *khái niệm phản thơm*, đó là hợp chất thoả mãn hai tiêu chuẩn đầu của hợp chất thơm nhưng không có sự giải tỏa 4n electron π trong vòng. Thí dụ xiclobutađien, cation xiclopentađienyl là những hợp chất phản thơm.

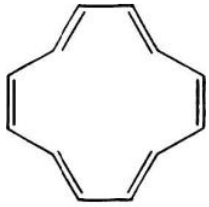
Các hiđrocacbon vòng có nối đôi liên hợp với số chẵn nguyên tử cacbon không ở trạng thái lai hóa sp^3 được gọi là annulen. Tên gọi của annulen gồm số nguyên tử cacbon của vòng được đặt vào trong dấu ngoặc vuông để trước chữ annulen. Thí dụ benzen là [6] annulen, xiclobutađien là [4] annulen.

Các loại hợp chất khác, mặc dù có số electron π là 4n hoặc 4n + 2 nhưng vi phạm các đặc điểm trên đều thuộc về loại hợp chất *không thơm*, thí dụ xiclohexa-1,3-đien tuy có 4 electron π nhưng có hai nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^3 ; xiclononatetraen cũng có một nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^3, còn [12] annulen không phẳng.

Xiclohexa-1,3-đien



Xiclononatetraen

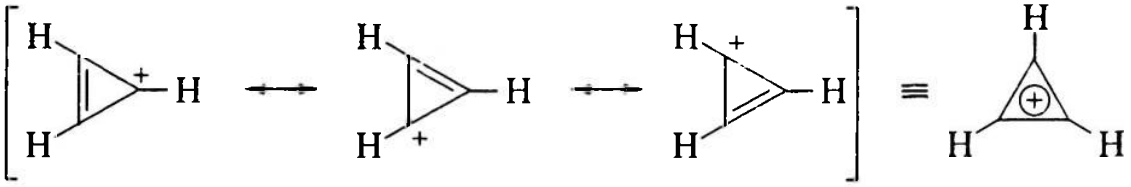


12 [annulen]

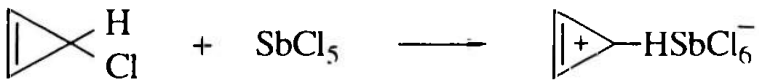
Dựa vào quy tắc Hucken và đặc điểm của tính thơm để khảo sát các hợp chất thơm không có vòng benzen.

Các ion thơm

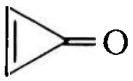
Quy tắc Hucken tiên đoán cation xiclopropenyli $C_3H_3^+$ chứa hai electron π trong vòng ba là một hệ thống thơm vì cacbon của nhóm – CH có một obitan 2p trống, sự xen phủ của các obitan là liên tục tạo được vòng kín electron π.



Tính chất tương đương nhau của ba nguyên tử cacbon trong cation xiclopropenyli cũng đã được chứng minh nhờ dùng nguyên tử ^{14}C. Trước kia người ta đã điều chế được các cation dẫn xuất : triphenyl-, tripropyl-, tricloxiclopropenyli-... và đến nay cation xiclopropenyli không thế cũng đã được điều chế :



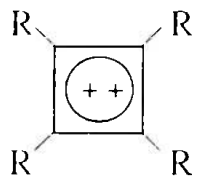
Ngoài ra, còn được biết xiclopropenon bền tương tự như các tropolon.



Xiclopropenon

Tropolon

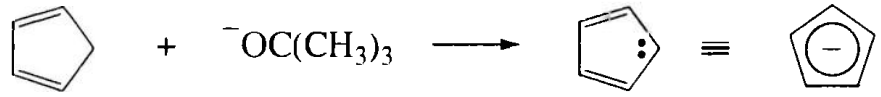
Hệ vòng 4 electron π không bền. Đến nay chưa tách được xiclobutađien, vì khi mới sinh ra nó đã phản ứng ngay. Tuy nhiên, nếu bằng cách nào đó lấy bớt đi hai electron π trong vòng thì có thể tạo được hệ thơm. Thật vậy, người ta đã tổng hợp được các dẫn xuất thế của đication này và nó có tính thơm chứa hai electron π.



với R là CH_3, C_6H_5

Hệ vòng 6 electron π không nhất thiết phải có 6 cạnh như benzen mà có thể là 5 cạnh hoặc 7 cạnh mà vẫn giữ tính thơm.

Xiclopentađien dễ tách proton khi tác dụng với bazơ mạnh (NaOH, $NaNH_2$, $KOC(CH_3)_3$), chuyển nhóm $-CH_2$ thành nhóm $-\bar{C}H$, trong đó nguyên tử C trở thành lai hóa sp^2 và có hai electron ở trong obitan 2p không lai hóa của nó, tạo ra anion xiclopentađienyl có tính thơm với 6 electron π :



Năng lượng thơm hóa của cacbanion xiclopentađienyl vào khoảng 24 – 27 kcal/mol, có thể tham gia các phản ứng thế electrophin vào vòng thơm.

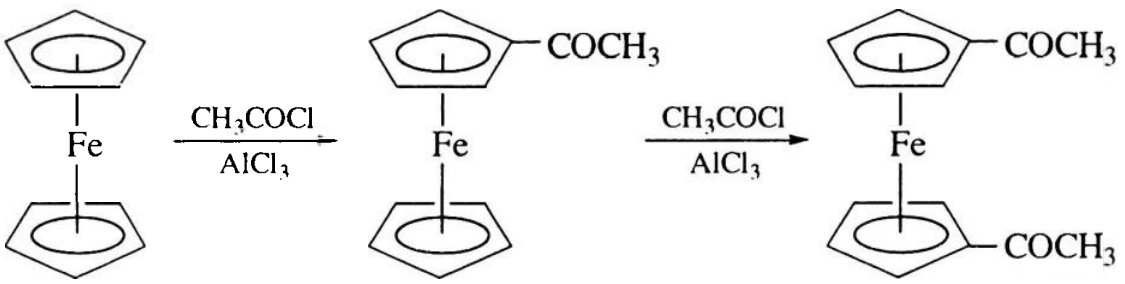
Đáng lưu ý là người ta đã tổng hợp được phức chất thơm của anion xiclopentađienyl với các kim loại chuyển tiếp (metaloxen) mà tiêu biểu là feroxen*). Feroxen là tinh thể màu da cam nóng chảy ở 173°C, được điều chế từ xiclopentađienyl magie bromua khi phản ứng với sắt(II) clorua :

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + MgBr_2 + MgCl_2$$

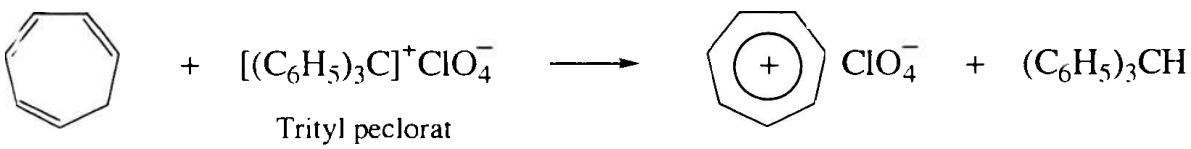
hoặc trực tiếp cho xiclopentađien đi qua sắt được hoạt hóa ở 300°C trong khí quyển nitơ :

$$2C_5H_6 + Fe \xrightarrow[N_2]{300^\circ C} Fe(C_5H_5)_2 + H_2$$

Feroxen được dùng làm chất khơi mào trong một số quá trình trùng hợp anion, nó có thể tham gia các phản ứng đặc trưng cho vòng thơm, thí dụ phản ứng axyl hóa theo Friđen-Crap :

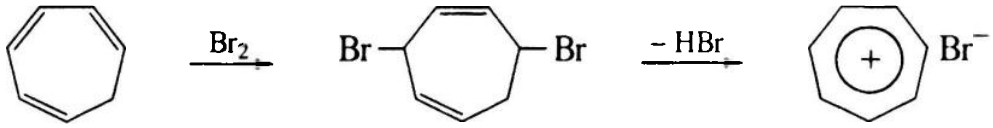


Đối với vòng 7 cạnh thì ngược lại. Muốn trở thành thơm thì xicloheptatrien phải mất ion hiđrua để trở thành cation, sáu electron của nối đôi xen phủ với obitan trống của cacbon thứ 7 tạo thành cation tropili :

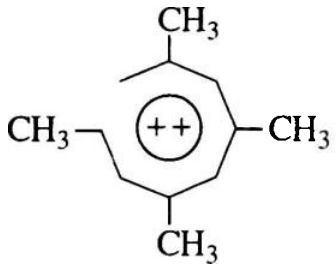


*) ***Uynkinxơn G.*** *(Sir Geoffrey Wilkinson ; 1921 – 1996), nhà hóa học Vương quốc Anh, một trong những người sáng lập hóa học các hợp chất cơ kim của nguyên tố chuyển tiếp. Uynkinxơn phát hiện nhiều đồng vị mới, đã thiết lập công thức cấu tạo của feroxen (1952). Giải thưởng Noben về hóa học (1973) cùng với nhà hóa học Đức Fisơ (Ernst Fischer). Uynkinxơn được phong "Hiệp sĩ" năm 1976.*

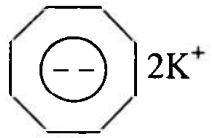
Muối tropili còn được điều chế bằng cách cho 1, mol brom phản ứng với xicloheptatrien ; đầu tiên nhận được sản phẩm cộng, sau đó khi bị đun nóng một phân tử HBr được tách ra cho tropili bromua :



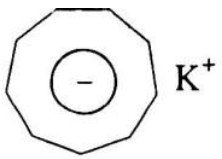
Xiclooctatetraen có 8 electron, không phẳng nên không thơm. Nếu lấy đi 2 electron để có hệ 6 electron, hoặc đưa thêm 2 electron vào vòng để có hệ 10 electron, các đication và đianion này sẽ có tính thơm. Thật vậy, người ta đã điều chế được đication 1,3,5,7-tetrametylxiclooctatetraenyl có 6 electron trải khắp trên 8 cacbon, đication này bền trong dung dịch ở – 50°C và gần phẳng.



Khi xử lí xiclooctatetraen với kim loại kiềm (Li, K) thí dụ với kali sẽ nhận được đikali xiclooctatetraenua. Đianion có 10 electron trải đều trên 8 cacbon, vòng phẳng, các liên kết C – C có cùng độ dài nên nó là hệ thơm. Anion xiclononatetraenyl với 10 electron cũng đã được điều chế :



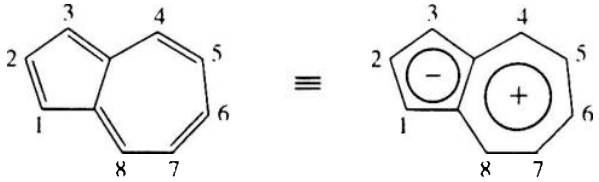
Đikali xiclooctatetraenua



Kali xiclononatetraenua

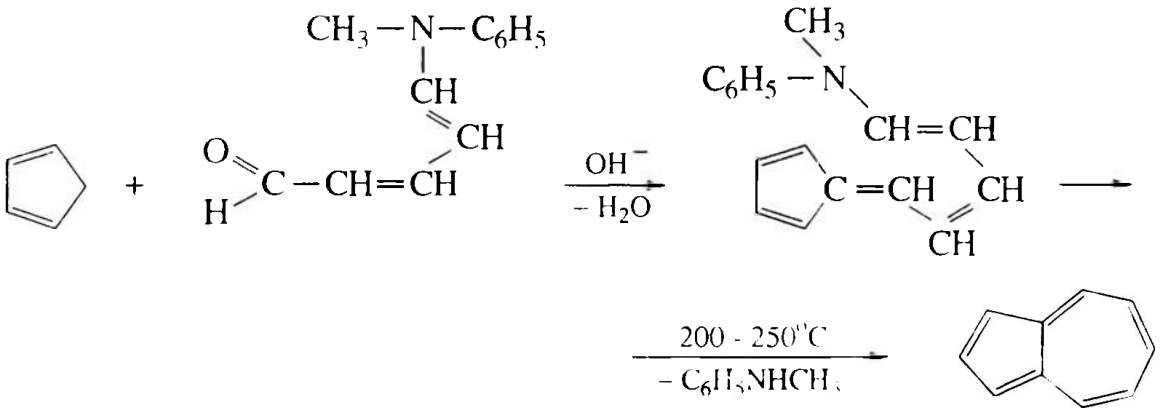
Các azulen

Azulen có thể được xem như là tổ hợp của anion xiclopentađienyl và cation tropili.



Nó là hiđrocacbon thơm đa vòng giáp cạnh, không có nhân benzen, là chất rắn màu xanh, có tính lưỡng cực yếu (momen lưỡng cực bằng 0,8D), với mật độ electron ở vòng 5 cạnh cao hơn ở vòng 7 cạnh nên các phản ứng thế electrophin xảy ra dễ dàng ở vị trí 1 hoặc 3. Các phản ứng thế nucleophin xảy ra ở vị trí 4 hoặc 8, tuy nhiên do tính nhạy cảm của azulen đối với các bazơ nên phản ứng này còn ít được nghiên cứu.

Azulen được tổng hợp từ 5-(N-metylanilin)penta-2,4-đienal với xiclopentađien khi có mặt của kiềm. Sản phẩm trung gian là dẫn xuất của funven khi đun nóng trong chân không ở 200 – 250°C sẽ mất đi N-metylanilin và đóng vòng cho azulen với hiệu suất 60%.

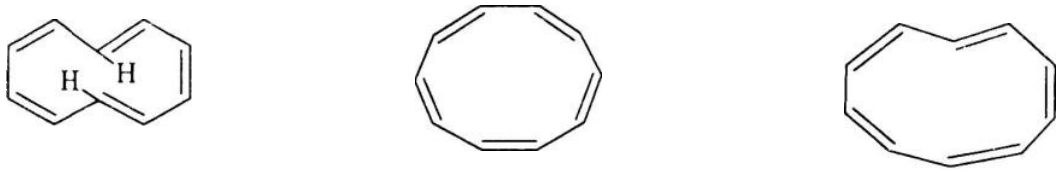


Azulen

Các annulen

Ở đây ta xét trường hợp các annulen có số electron π là 4n + 2 (không kể benzen).

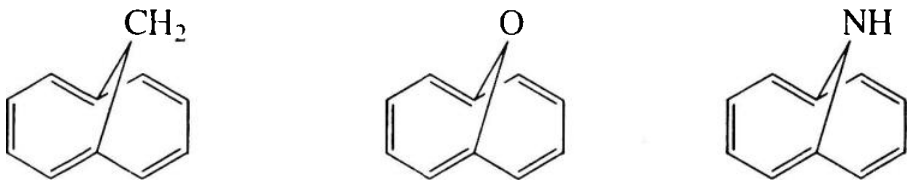
Khi n = 2 ta có [10] annulen gồm ba đồng phân hình học : *trans-cis-trans-cis-cis* (1), tất cả *cis* (2) và mono *trans* (3).



(1) (2) (3)

Muốn chuyển các hợp chất này thành dạng phẳng, cần phải khắc phục sức căng đáng kể. Đối với đồng phân (2) có 10 cạnh đều, các góc là 144°, lớn hơn nhiều so với 120° của góc lai hóa sp^2, ở đồng phân (3) sức căng ít hơn. Đối với đồng phân (1) thì các góc là 120° nhưng kích thước vòng nhỏ, không đủ chỗ cho các H hướng vào phía trong vòng. Sự tương tác không liên kết giữa các H này làm cho vòng có cấu hình không phẳng, sự xen phủ của tất cả các obitan 2p không liên tục (không có dòng điện vòng nghịch từ) nên không thơm.

Tuy nhiên, khi hai nguyên tử hiđro này được thay thế bằng cầu nối CH_2 thì vòng sẽ được phẳng đáng kể và hợp chất 1,6-metanxiclođecapentaen $C_{11}H_{10}$, cũng như các hợp chất chứa oxi và nitơ thay cho CH_2 của nó đều có tính thơm :

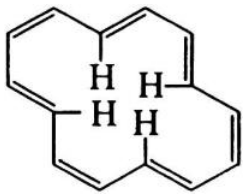
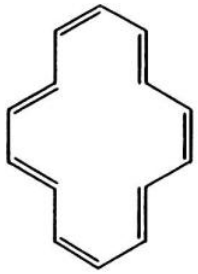
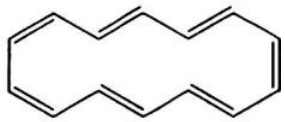


1,6-Metan[10]annulen

Các hợp chất này là điatropic, đã được điều chế, tham gia các phản ứng thế electrophin. Trong phân tử 1,6-metan[10]annulen các proton ngoại vi có δ 6,9 – 7,3 ppm, trong khi đó các proton cầu nối có δ 0,5 ppm. Khi nghiên cứu cấu trúc tinh thể thấy rằng

chu vi không thật phẳng, độ dài liên kết trong khoảng 1,37 – 1,42 Å, nghĩa là vòng có một sự xoắn nhỏ nhưng không cản trở tính thơm.

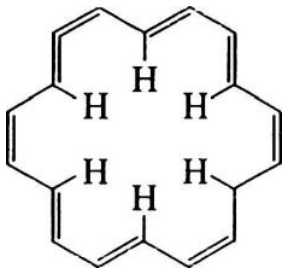
Khi n = 3 ta có [14] annulen, có thể tồn tại dưới dạng cấu hình kiểu piren và antraxen

[14] Annulen là điatropic, các proton nội vòng có δ 0,00 ppm, các proton ngoại vòng có δ 7,6 ppm, có tính thơm nhưng kém bền, bị phân huỷ hoàn toàn bởi ánh sáng và không khí.

Khi n = 4 ta có [18] annulen là điatropic : 12 proton ngoại vòng có δ 9 ppm và 6 proton nội vòng có δ 3 ppm. Nhiễu xạ tia X cho thấy phân tử gần phẳng, khá bền, có thể cất dưới áp suất giảm và tham gia phản ứng đặc trưng cho hợp chất thơm

Năng lượng giải toả được xác định khoảng 37 kcal/mol, tương tự như của benzen



Các hợp chất dị vòng thơm : xem tập 2, chương Hợp chất dị vòng.

Fulleren

Fulleren là tên gọi chung của các phân tử có cấu trúc đặc biệt khác thường. Chúng được phát hiện lần đầu tiên trong bụi vũ trụ, và trong vài chục năm gần đây đã nhận được bằng cách cho bay hơi than chì trong khí quyển heli dưới tác dụng của tia laze cực mạnh. Bằng phương pháp phổ khối lượng và ^{13}C-NMR người ta đã chứng minh rằng fulleren là các phân tử đa vòng có chứa từ 40 đến trên 100 nguyên tử cacbon. Trong phân tử fulleren, các nguyên tử cacbon liên kết với nhau thành một cấu trúc rỗng, giống như quả bóng tròn. Fulleren C_{60} bền vững nhất và cũng được nghiên cứu đầy đủ hơn cả. Tất cả các nguyên tử trong fulleren C_{60} đều ở vào trạng thái lai hoá sp^2. Obitan p không lai hoá phân bố thẳng góc với bề mặt của khối cầu. C_{60} là một đa giác đối xứng, với 60 đỉnh và 32 mặt : 12 mặt là vòng 5 cạnh, 20 mặt là vòng 6 cạnh. Fulleren có cùng cấu trúc hình học của một quả bóng tròn (hình 4.13). Tên gọi fulleren là do những người phát hiện ra chúng (Harold Kroto*),

*) *Kroto Sir H.W. (tên đầy đủ Sir Harold Walter Kroto ; sinh 1939), nhà hoá học Vương Quốc Anh, giải thưởng Noben hoá học năm 1996, cùng với hai nhà hoá học Hoa Kỳ Richard E. Smalley và Robert F.Curl, Jr., về công trình tìm ra hợp chất mới của cacbon là fulleren.*

Richard Smalley và Robert Curl) đặt, là dạng thu gọn của tên kiến trúc sư Hoa Kỳ Buckminster Fuller là người đã thiết kế mô hình rất lớn có dạng phân tử C_{60} trưng bày ở một triển lãm quốc tế.

Hình 4.13 Cấu tạo của fulleren C_{60}

Khi chiết bồ hóng bằng benzen, người ta nhận được dung dịch màu đỏ. Chạy sắc kí dung dịch này trên nhôm oxit đã phân lập được hai chất với tỷ lệ ~5 : 1 ; chất nhiều hơn là C_{60}, còn chất ít hơn là C_{70}. C_{60} được phân lập từ bồ hóng là chất rắn có màu mù tạc, nó tan chậm trong các dung môi hữu cơ thông thường như benzen, toluen. Màu đỏ của dung dịch chiết bồ hóng bằng benzen là do C_{70} gây ra. Cả hai chất C_{60} và C_{70} đều có nhiệt độ nóng chảy rất cao.

Như đã biết, một trong những đặc điểm của tính thơm là khuynh hướng tham gia vào phản ứng thế dễ hơn phản ứng cộng. Nhưng fulleren không có khả năng tham gia phản ứng thế vì một lý do đơn giản là trong phân tử của nó không chứa nguyên tử hiđro nào. Mặc dầu bề ngoài giống hiđrocacbon đa vòng, fulleren vẫn là một dạng mới của cacbon, chúng có cấu trúc phân tử hẳn hoi chứ không giống polime gồm từ các phân tử rời rạc.

Các nghiên cứu về hoá học của C_{60} cho thấy fulleren không phải là hợp chất thơm như benzen, nhưng nó có thể tiếp nhận sự cộng hợp electrophin vào nối đôi như cộng brom chẳng hạn

$$C_{60} + Br_2 \xrightarrow{25^oC} C_{60}Br_2 + C_{60}Br_4$$

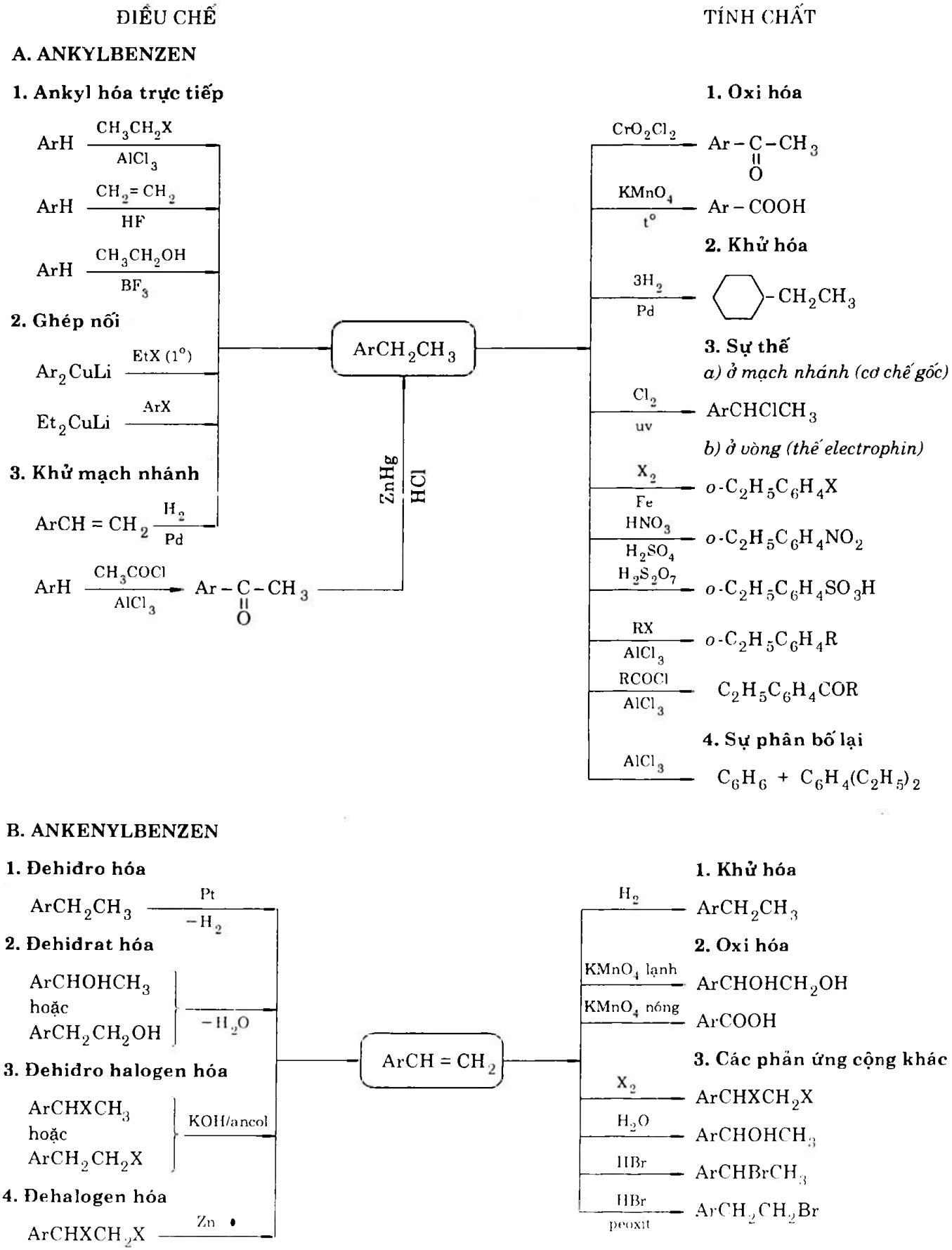
Clo cũng cộng vào C_{60} nhưng ở nhiệt độ cao hơn

$$C_{60} + Cl_2 \xrightarrow{>300^oC} C_{60}Cl_n$$

$$n = \sim 24 - 36$$

Việc phát hiện ra C_{60} là một sự tình cờ, qua đó ta thấy nghiên cứu khoa học cơ bản có thể đưa đến những kết quả bất ngờ với những hệ quả ngoài mong đợi.

TÓM TẮT VỀ HOÁ HỌC HIĐROCACBON THƠM



Chương 5

DẦU MỎ VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN

5.1 Nguồn gốc dầu mỏ

Vấn đề nguồn gốc dầu mỏ từ lâu đã là một chủ đề nghiên cứu được nhiều người quan tâm. Tuy vậy, cho đến nay, quá trình hình thành dầu mỏ còn chưa được giải thích một cách thỏa đáng. Có nhiều giả thuyết về quá trình hình thành hiđrocacbon trong dầu mỏ, nhưng đều tập trung vào hai giả thuyết : giả thuyết về nguồn gốc vô cơ và giả thuyết về nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ.

Về nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ thì đầu tiên phải kể đến công trình của Bectơlo (Berthelot, 1886), ông đã xem axetilen là nguyên liệu cơ bản và những lượng lớn axetilen dường như đã được sản sinh bằng phản ứng của nước với canxi cacbua và canxi cacbua này được tạo thành nhờ tác dụng của kim loại kiềm với canxi cacbonat ; rồi sau đó ở nhiệt độ cao và áp suất, axetilen được chuyển hóa thành dầu mỏ.

$$\underset{\text{Canxi cacbonat}}{CaCO_3} \longrightarrow \underset{\text{Canxi cacbua}}{CaC_2} \longrightarrow \underset{\text{Axetilen}}{HC \equiv CH} \longrightarrow \text{Dầu mỏ}$$

Một công trình nghiên cứu khác của Menđeleep cũng xem axetilen là nguyên liệu cơ bản, ông cho rằng dưới tác dụng của axit loãng hoặc nước nóng lên hỗn hợp sắt cacbua và mangan cacbua, sản sinh ra một hỗn hợp hiđrocacbon, từ đó dẫn tới dầu mỏ.

$$\underset{\text{Sắt cacbua}}{Fe_3C} + \underset{\text{Mangan cacbua}}{Mn_3C} \xrightarrow{H^+/H_2O} \text{Hiđrocacbon} \longrightarrow \text{Dầu mỏ}$$

Theo quan điểm hóa học, các thuyết về nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ chỉ có ý nghĩa về mặt lịch sử và hiện nay chúng đều bị bác bỏ, bởi vì các phương pháp địa chất và hóa học đã chứng minh được rằng trong dầu thô có chứa các cấu tử quang hoạt, các hợp chất hữu cơ không bền nhiệt và hầu như chỉ tồn tại duy nhất dầu thô trong những lớp đá trầm tích.

Engler (1911), người đầu tiên đưa ra thuyết nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ, ông cho rằng các chất hữu cơ, không kể than đá là nguồn nguyên liệu của dầu mỏ. Thuyết này dựa trên cơ sở là nhiều loại dầu thô có chứa một số hợp chất quang hoạt và nhiều hợp chất chứa nitơ như những đồng đẳng của quinolin, isoquinolin hay piriđin, cùng nhiều chất khác như những dẫn xuất của clorophin, của hemin, v.v...

Thực vậy, khi chưng cất mỡ cá dưới áp suất, Engler đã thu được một hỗn hợp hiđrocacbon lỏng tương tự dầu mỏ. Zelinski cũng thu được những sản phẩm như vậy khi

phân hủy những chất có nguồn gốc động vật và thực vật, như các ancol cao, các axit béo, v.v... với sự có mặt của chất xúc tác nhôm clorua khan.

Đặc biệt, nhiều công trình nghiên cứu tiếp theo đã chứng minh thuyết nguồn gốc động vật và thực vật của dầu mỏ (Treibs, 1934). Qua nghiên cứu 29 loại dầu mỏ khác nhau, Treibs đã tách ra được những dẫn xuất của clorophin (thí dụ đeoxophylloerythroetioporphyrin) và hemin (thí dụ mesoetioporphyrin). Ngoài ra, Treibs cũng còn phát hiện thấy trong các mẫu dầu khảo sát cũng có những hiđrocacbon quang hoạt.

Theo các quan niệm hiện nay, có nhiều khả năng là dầu mỏ được hình thành chủ yếu từ xác động vật, các loại phù du rong tảo có nhiều trong nước các đại dương hoặc xác động thực vật trên cạn nhưng bị các dòng sông cuốn trôi ra biển, qua hàng triệu năm được lắng đọng xuống đáy biển. Trong nước biển có rất nhiều loại vi khuẩn hiếu khí và yếm khí, cho nên xác các động thực vật lập tức bị chúng phân huỷ. Những chất dễ bị phân huỷ như cacbohiđrat đơn giản, anbumin thì bị vi khuẩn tấn công trước, tạo thành các chất dễ tan trong nước hoặc khí bay đi ; các chất này không tạo nên dầu mỏ. Các chất khó bị phân huỷ còn lại như polisacarit, protein, chất béo, ancol cao, sáp, dầu, nhựa sẽ dần lắng đọng tạo nên lớp trầm tích dưới đáy biển ; đây chính là những vật liệu hữu cơ đầu tiên của dầu khí. Các chất này qua hàng triệu năm biến đổi sẽ tạo thành các hiđrocacbon ban đầu :

$$\underset{\text{Axit béo}}{CH_3(CH_2)_nCOOH} \xrightarrow{[H]} \underset{\text{Parafin}}{CH_3(CH_2)_nCH_3}$$

Ngoài tác dụng của vi khuẩn, nhiều công trình nghiên cứu còn cho rằng có hàng loạt các yếu tố khác nữa như nhiệt độ, áp suất, sự có mặt của các chất xúc tác (các kim loại như Ni, V, Mo, khoáng sét...) trong các lớp trầm tích sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra.

5.2 Thành phần dầu mỏ

Dầu mỏ không phải là một khối vật chất đồng nhất. Trong thực tế, thành phần của nó có thể thay đổi không chỉ do vị trí và tuổi của mỏ dầu mà còn do độ sâu của từng giếng riêng biệt. Thực vậy, hai giếng dầu liền kề có thể sản xuất ra dầu thô với các đặc tính khác nhau rõ rệt. Dựa trên cơ sở phân tử, dầu mỏ là một khối hỗn hợp phức tạp của hiđrocacbon cộng với các hợp chất chứa lưu huỳnh, oxi và nitơ cũng như các hợp chất có chứa các cấu tử kim loại, đặc biệt là vanađi, niken, sắt và đồng. Hàm lượng hiđrocacbon có thể cao tới 97% như trong dầu mỏ parafin nhẹ hoặc bằng 50% hay thấp hơn như trong dầu thô atphantic nặng. Tuy vậy, các dầu thô với hợp phần hiđrocacbon bằng 50% vẫn còn giữ các đặc tính chủ yếu của hiđrocacbon, bởi vì phần phi hiđrocacbon của dầu thô có thể gồm các phân tử có chứa một hoặc hai nguyên tử của các nguyên tố khác không phải là cacbon và hiđro (Gruse và Stevens, 1960).

5.2.1 Thành phần nguyên tố của dầu mỏ

Các loại dầu mỏ tuy rất khác nhau về thành phần hóa học nhưng lại rất gần nhau về thành phần nguyên tố. Nói chung, dầu mỏ càng chứa nhiều hiđrocacbon, càng ít thành phần

dị nguyên tử, chất lượng càng tốt và là loại dầu mỏ giá trị cao. Dưới đây là thành phần của một số nguyên tố chính :

Cacbon : 83,0 – 87,0%

Hiđro : 10 – 14%

Nitơ : 0,1 – 2,0%

Oxi : 0,05 – 1,5%

Lưu huỳnh : 0,04 – 5%

5.2.2 Thành phần hiđrocacbon

Dầu mỏ là một hỗn hợp phức tạp các hiđrocacbon của ba loại : ankan, xicloankan (còn gọi là naphten) và aren. Trong dầu thô không tìm thấy hiđrocacbon olefinic, còn hiđrocacbon axetilenic rất hiếm khi gặp, nhưng hiđrocacbon olefinic lại là một thành phần quan trọng trong hỗn hợp sản phẩm của sự crackinh dầu mỏ. Tất cả các loại dầu mỏ, không có ngoại lệ, đều có chứa các hiđrocacbon của cả ba loại, nhưng tỉ lệ của chúng có thể thay đổi nhiều trong mỗi trường hợp riêng biệt, cũng như trong các phân đoạn khác nhau của cùng loại dầu. Các hiđrocacbon khí ở nhiệt độ thường một phần được hoà tan trong hiđrocacbon lỏng còn một phần ở dưới dạng khí mỏ dầu hay còn gọi là khí đồng hành.

Việc nghiên cứu các cấu tử hiđrocacbon riêng biệt trong dầu mỏ được bắt đầu bằng việc phát hiện ra các ankylbenzen trong dầu mỏ Myanma (1850). Sau đó, metylxiclopentan được phân lập từ dầu mỏ Capca, kế theo đó là sự phân lập hiđrocacbon parafinic từ các phân đoạn dầu mỏ khác nhau.

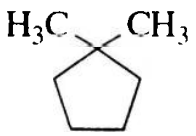
Phương pháp chủ yếu dùng để tách các phân đoạn hiđrocacbon tinh khiết ra khỏi hỗn hợp là chưng cất phân đoạn dầu mỏ trên các cột chưng cất có hiệu lực cao. Sau đó là phương pháp kết tinh phân đoạn và chiết bằng các dung môi chọn lọc. Từ dầu mỏ người ta đã tách ra được hàng trăm hiđrocacbon tinh khiết (có t_s đến 250°C).

Hiđrocacbon parafinic (ankan) là loại hiđrocacbon phổ biến nhất. Trong dầu mỏ, chúng tồn tại ở dạng khí, lỏng và rắn. Các hiđrocacbon khí ($C_1 - C_4$), khi còn trong mỏ dầu do áp suất cao nên chúng được hoà tan trong dầu. Trong quá trình khai thác do áp suất giảm, chúng thoát ra khỏi dầu. Hỗn hợp khí này gồm chủ yếu metan, etan, propan, butan và các hiđrocacbon cao hơn được gọi là khí đồng hành. Trong khí đồng hành thì etan, propan, butan chiếm tỷ lệ cao hơn trong khí thiên nhiên, ngoài ra cũng còn lẫn một lượng nhỏ pentan bay hơi ra cùng. Về thành phần tương đối của các đồng phân, người ta nhận thấy rằng trong các phân đoạn có điểm sôi thấp của đa số các dầu mỏ thì các parafin (*n*-parafin) chiếm tỷ lệ cao hơn các đồng phân có nhánh.

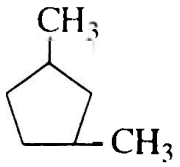
$CH_3(CH_2)_nCH_3$ — Parafin mạch thẳng

$CH_3CH_2CH_2(CH_2)_mCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$ — Parafin có mạch phân nhánh

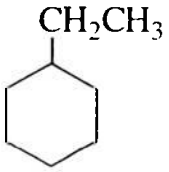
Các xicloankan (naphten) cũng đã được tách ra dưới dạng tinh khiết như xiclopentan, xiclohexan, dẫn xuất mono-, đi-, trimetyl và dẫn xuất monoetyl của chúng. Trong các phân đoạn có điểm sôi cao trên 200°C, người ta còn gặp các polixicloankan.



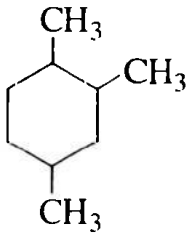
1,1-Đimetylxiclopentan
(t_s = 87,5°C)



1,3-Đimetylxiclopentan
(t_s = 90,9°C)



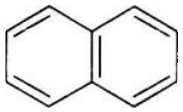
Etylxiclohexan
(t_s = 131,8°C)



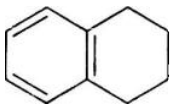
1,2,4-Trimetylxiclohexan
(t_s = 141,2°C)

Các hiđrocacbon thơm (các aren) có chứa một hoặc nhiều vòng thơm hoặc vòng xicloankan

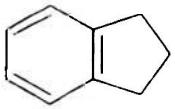
Benzen



Naphtalen



Tetralin



Indan

5.2.3 Thành phần phi hiđrocacbon

Như đã nói đến ở trên, ngoài hiđrocacbon là thành phần chính, trong dầu mỏ còn chứa thành phần phi hiđrocacbon là những hợp chất có chứa lưu huỳnh, nitơ, oxi và những lượng nhỏ hơn các hợp chất cơ kim trong dung dịch và các muối vô cơ trong huyền phù. Những cấu tử này được xuất hiện khi đun sôi dầu thô và tập trung chủ yếu trong các phân đoạn nặng và trong phần cặn không bay hơi.

Mặc dù thành phần phi hiđrocacbon trong phân đoạn dầu mỏ có thể là rất nhỏ, nhưng ảnh hưởng của nó lại quan trọng. Chẳng hạn như sự phân huỷ các muối vô cơ huyền phù trong dầu thô có thể phá hỏng nghiêm trọng quá trình chế biến dầu ; sự phân huỷ nhiệt của các muối clorua làm thoát ra axit clohiđric tăng thêm sự ăn mòn thiết bị chưng cất. Các thành phần phi hiđrocacbon cũng có thể làm nhiễm độc chất xúc tác của quá trình chế biến dầu mỏ.

Sự có mặt các vết của hợp phần phi hiđrocacbon có thể để lại những đặc tính không mong muốn trong sản phẩm cuối cùng của sự chế biến dầu mỏ như làm đổi màu, làm cho kém bền khi bảo quản sản phẩm. Những thành phần phi hiđrocacbon nhất là các porphyrin và dẫn xuất được dùng làm cơ sở để giải thích nguồn gốc và bản chất dầu thô. Hơn nữa, sự hiểu biết các đặc tính "hoạt động bề mặt" của chúng có thể giúp cho việc hiểu biết sự di

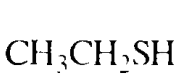
chuyển dầu thô từ các "tầng đá mẹ" (the source rocks) đến các "tầng đá chứa" (the actual reservoirs) tức mỏ dầu.

a) Các hợp chất chứa lưu huỳnh

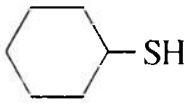
Các hợp chất chứa lưu huỳnh là một trong số các cấu tử dị nguyên tử quan trọng nhất của dầu mỏ. Lưu huỳnh tổng cộng trong dầu thô có thể thay đổi từ 0,04% đối với dầu parafin nhẹ đến khoảng 5,0% đối với dầu thô nặng, nhưng hàm lượng lưu huỳnh của dầu thô khai thác từ những vùng địa lý rộng lớn thay đổi theo thời gian, phụ thuộc vào thành phần những mỏ dầu mới phát hiện, đặc biệt những mỏ trong các môi trường địa chất khác nhau.

Sự có mặt của các hợp chất có lưu huỳnh trong các sản phẩm cuối cùng của dầu mỏ thường gây nên những hiệu ứng có hại. Thí dụ trong xăng, các hợp chất có lưu huỳnh không những xúc tiến ăn mòn các chi tiết của động cơ mà còn gây ô nhiễm môi trường.

Việc nhận biết các cấu phần có chứa lưu huỳnh của dầu thô đã là đối tượng của nhiều đề tài nghiên cứu và nhiều loại hợp chất có lưu huỳnh đã được phát hiện (Thompson, 1976). Những chất này gồm từ các thiol đơn giản :

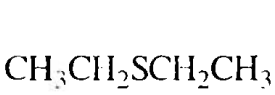


Etanthiol



Xiclohexylthiol

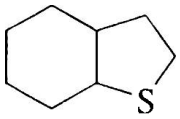
đến các sunfua đơn giản :



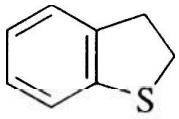
Đietyl sunfua
(3-Thiapentan)

Thiaxiclohexan

và các sunfua polixiclic, như các hợp chất có hai vòng giáp :

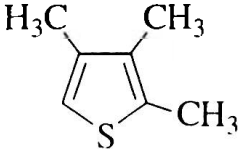


Thiahiđrinđan

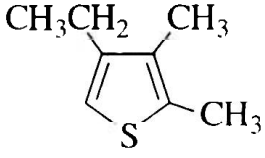


1-Thiainđan

Các 2,3,4-trimetylthiophen và 2,3-đimetyl-4-etylthiophen cũng được phân lập từ nhiều loại dầu thô :

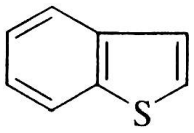


2,3,4-Trimetylthiophen

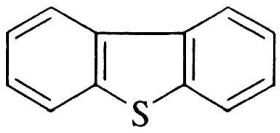


2,3-Đimetyl-4-etylthiophen

Các dẫn xuất benzothiophen thường có mặt trong các phân đoạn dầu mỏ có nhiệt độ sôi cao.



Benzothiophen



Đibenzothiophen

Các đisunfua không phải là những cấu tử thực thụ của dầu thô, nhưng thường được tạo thành do oxi hóa các thiol trong quá trình chế hoá.

$$2RSH \xrightarrow{[O]} R-S-S-R + H_2O$$

Điankyl đisunfua

b) Các hợp chất chứa oxi

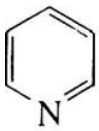
Oxi trong các hợp chất hữu cơ có thể tồn tại ở nhiều dạng khác nhau. Hàm lượng oxi tổng số của dầu mỏ tăng theo nhiệt độ sôi của các phân đoạn ; trong thực tế phần cặn không bay hơi có thể có hàm lượng oxi đến 8% về khối lượng.

Sự có mặt của các hợp chất axit trong dầu mỏ lần đầu tiên được phát hiện vào năm 1874 và sau 9 năm đã chứng minh được rằng những hợp chất này là axit cacboxylic và đó là các axit naphtenic. Mặc dù axit alixiclic (axit naphtenic) phổ biến hơn, nhưng người ta cũng gặp cả axit aliphatic.

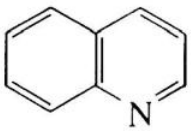
Ngoài axit cacboxylic và phenol, trong dầu mỏ cũng gặp cả xeton.

c) Các hợp chất chứa nitơ

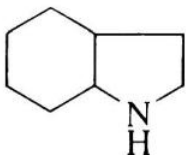
Nitơ trong dầu mỏ có thể được phân loại thành hợp chất có tính bazơ và không có tính bazơ. Các hợp chất nitơ có tính bazơ gồm chủ yếu các đồng đẳng của pyriđin có ở trong các phân đoạn sôi cao và phần cặn.



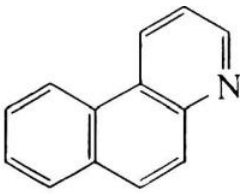
Pyriđin



Quinolin



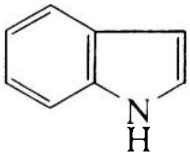
Inđolin



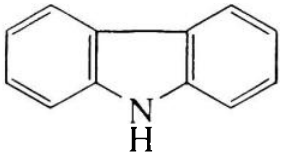
Benzoquinolin

Các hợp chất nitơ không có tính bazơ như pyrol, inđol và cacbazol cũng tồn tại trong các phân đoạn sôi cao và phần cặn.

Pyrol



Inđol

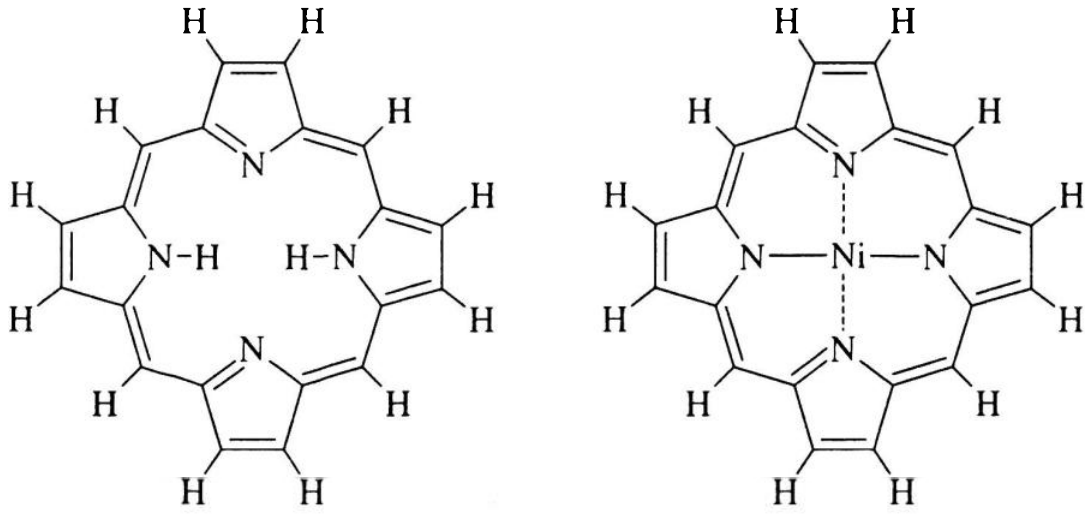


Cacbazol

d) Porphyrin

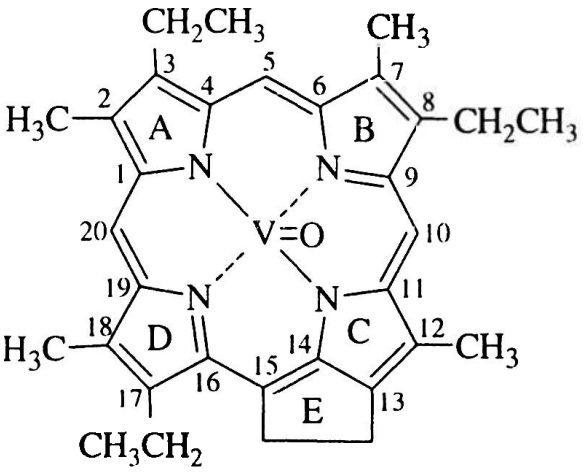
Porphyrin là những hợp chất hữu cơ tồn tại trong thiên nhiên và được phát hiện có trong dầu mỏ từ trên 60 năm nay. Porphyrin thường tồn tại trong bộ phận không có tính bazơ của phần cô đặc có chứa nitơ. Porphyrin đơn giản nhất là porphin gồm từ bốn phân tử

pyrol liên kết với nhau bằng các cầu metyn –CH= (x. hình 5.1). Hầu như tất cả các loại dầu thô và bitum đều có chứa vanadyl và niken porphyrin. Hình 5.2 dẫn ra cách đánh số hệ porphyrin.



(a) (b)

Hình 5.1 Công thức cấu trúc của porphin (a) ; Phức chelat niken của porphin (b)



Hình 5.2 Cách đánh số hệ porphyrin

e) Các chất nhựa và atphanten

Nhựa và atphanten là những chất có chứa đồng thời các nguyên tố C, H, O, S, N có khối lượng phân tử rất lớn (500 – 600 đvC trở lên). Bề ngoài chúng đều có màu thẫm, nặng hơn nước (tỷ khối lớn hơn 1) và đều không tan trong nước. Chúng đều có cấu trúc hệ vòng thơm ngưng tụ cao. Tuy vậy, cũng có thể phân biệt được nhựa và atphanten dựa theo ba đặc điểm sau đây :

Nhựa có khối lượng phân tử 600 – 1000 đvC, atphanten lại có khối lượng phân tử lớn hơn (1000 – 2500 đvC).

Nhựa dễ tan trong dung môi hữu cơ và tạo dung dịch thực, atphanten khó tan trong dung môi hữu cơ và tạo dung dịch keo.

Độ thơm hóa (tỷ số giữa số nguyên tử cacbon nằm ở vòng thơm so với tổng số nguyên tử cacbon trong toàn phân tử) của nhựa : 0,14 – 0,25 ; của atphanten : 0,2 – 0,7.

Ở phần dầu nặng thường có chứa nhựa và atphanten, đặc biệt là ở phần cặn sau khi chưng cất. Sự có mặt của nhựa và atphanten trong nhiên liệu thường làm cho sản phẩm bị sẫm màu, dễ gây ngộ độc xúc tác trong chế biến dầu mỏ.

Nhựa dễ chuyển hóa thành atphanten khi bị oxi hoá, do đó có thể coi rằng, atphanten là sản phẩm chuyển hóa tiếp theo của nhựa.

g) Nước lẫn trong dầu mỏ

Trong dầu mỏ thường có lẫn một lượng nước nhất định ở dạng nhũ tương. Sự có mặt của nước có thể do sự lún chìm của các vật liệu hữu cơ dưới đáy biển khi hình thành nên dầu khí và nước từ khí quyển (như nước mưa) ngấm vào mỏ dầu.

Trong dung dịch khoan chứa một lượng lớn các muối khoáng. Các cation và anion thường gặp là Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^+, Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, Br^-, I^- ..., ngoài ra còn có một số oxit ở dạng keo như Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2.

Dầu thô sau khi khai thác cần để lắng, nước sẽ tách loại ra khỏi dầu. Khi nước tạo thành nhũ tương bền, phải dùng phụ gia để phá nhũ.

5.3 Phân loại dầu mỏ

Có nhiều phương pháp để phân loại dầu mỏ, song thường dựa vào hai phương pháp : phương pháp hóa học và phương pháp vật lý.

5.3.1 Phân loại dầu mỏ theo bản chất hóa học

Phân loại theo bản chất hóa học tức là dựa vào thành phần của các loại hiđrocacbon có trong dầu. Nếu trong dầu, loại hiđrocacbon nào chiếm ưu thế thì dầu mỏ mang tên loại đó. Thí dụ, dầu parafinic thì hàm lượng hiđrocacbon parafinic trong đó phải có từ 75% trở lên. Trong thực tế, không tồn tại các loại dầu thô thuần chủng như vậy, mà chỉ có các loại dầu trung gian, chẳng hạn như dầu naphteno-parafinic, tức là dầu có hàm lượng parafin trội hơn (50% parafin, 25% naphten, còn lại là các loại khác).

5.3.2 Phân loại dầu mỏ theo bản chất vật lý

Cách phân loại này dựa theo tỷ khối. Biết tỷ khối, có thể chia dầu thô theo ba cấp :

1- Dầu nhẹ $d_4^{15} < 0,830$

2- Dầu trung bình $d = 0,830 - 0,884$

3- Dầu nặng $d > 0,884$

Dầu mỏ Bạch Hổ Việt Nam thuộc loại dầu trung bình nhẹ.

5.4 Tiền xử lý dầu thô

Mặc dầu chưng cất là bước đầu tiên của lọc dầu nhưng vì dầu thô luôn có lẫn nước muối có sẵn từ giếng khoan cũng như trong quá trình vận chuyển đến nhà máy lọc dầu, do đó phải được xử lý để tách nhũ tương trước khi chưng cất. Nếu không loại nước muối, nó sẽ

gây ra ăn mòn các ống đốt và cột cất bởi ion clorua và hidro clorua được hình thành ở nhiệt độ của cột.

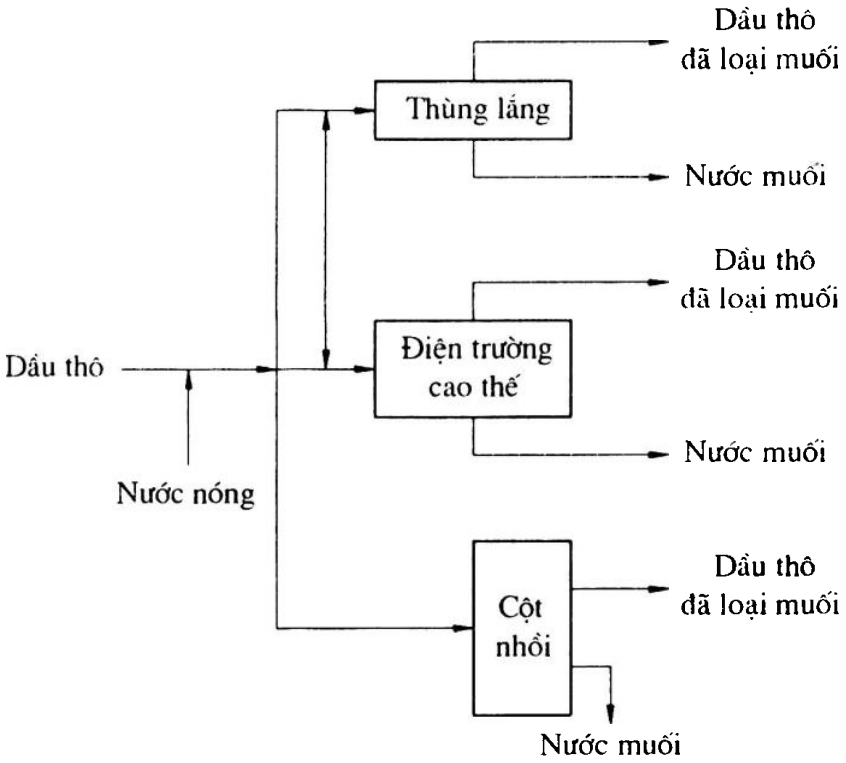
Cần chú ý rằng, một số muối khoáng trong nước bị thuỷ phân sinh ra axit gây ăn mòn thiết bị lọc dầu. Thí dụ :

$$MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2HCl$$

$$MgCl_2 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)Cl + HCl$$

Có nhiều cách để loại nước muối ra khỏi dầu thô, nhưng thường người ta dùng ba cách sau đây (hình 5.3). Sự lựa chọn phương pháp xử lý phụ thuộc vào dạng phân tán của muối và tính chất của dầu thô. Thí dụ nhũ tương nước muối có thể loại đi bằng cách đốt nóng dưới áp suất vừa đủ để tránh sự bay hơi ở điều kiện 90 – 150°C (200 – 300°F) ; 3,4 - 17 atm (50 – 250 psi), sau đó để lắng hỗn hợp trong một bể chứa lớn hoặc sự tách lớp có thể dễ dàng xảy ra khi cho hỗn hợp đi qua cột nhồi cát, sỏi hay vật liệu tương tự.

Nhũ tương cũng có thể bị phá huỷ khi được xử lý bằng hóa chất như xà phòng, axit béo, muối sunfonat hay các ancol mạch dài. Khi dùng hóa chất để phá huỷ nhũ tương trong quá trình loại muối, ta có thể thêm hóa chất vào hệ ở một trong ba thời điểm :



Hình 5.3 Các phương pháp loại muối khỏi dầu thô

(1) đưa hóa chất vào dầu trước khi pha thêm nước sạch, (2) đưa hóa chất vào nước sạch trước khi pha vào dầu và (3) đưa hóa chất vào hỗn hợp dầu và nước. Một điện trường cao thế có thể áp vào bể lắng cũng giúp cho sự phá huỷ nhũ tương, trong trường hợp này muối hoà tan cùng với tạp chất được tách ra cùng với nước.

Cuối cùng, người ta cũng có thể làm giảm sự ăn mòn cột chưng cất chính bằng cách đốt nóng dầu thô trước khi cho vào cột chưng cất trong một tháp đốt sơ bộ được gia nhiệt chính bằng sản phẩm chưng cất, ở áp suất 2 – 3 atm. Bằng cách đó khí hiđro sunfua có thể tách ra khỏi dầu thô trước khi đi vào cột chưng cất ở áp suất thường để tránh sự ăn mòn gây ra ở nhiệt độ cao và khi có mặt hơi nước.

5.5 Các quá trình lọc dầu

Lọc dầu là sự tách dầu mỏ thành các phân đoạn và xử lý tiếp theo các phân đoạn này thành các sản phẩm dầu mỏ. Phần lớn các sản phẩm dầu mỏ, bao gồm dầu hỏa, dầu nhiên liệu, dầu bôi trơn và sáp là các phân đoạn dầu mỏ đã được xử lý để loại bỏ các thành phần không mong muốn. Các sản phẩm khác, thí dụ xăng, dung môi thơm và ngay cả một số nhựa đường là các sản phẩm tổng hợp toàn phần hay một phần với ý nghĩa là chúng chứa các thành phần mà không thể có được bằng cách tách trực tiếp từ dầu thô. Chúng có được là nhờ thông qua các quá trình hóa học làm thay đổi bản chất phân tử của một số phân đoạn chọn lọc của dầu thô ; nói cách khác, chúng là các sản phẩm lọc dầu.

Lọc dầu là một tổ hợp phức tạp các giai đoạn mà qua đó dầu thô chuyển thành các sản phẩm thương mại với chất lượng mong muốn và quan trọng hơn, với khối lượng đáp ứng yêu cầu của thị trường.

Trong thực tế, một cơ sở lọc dầu là tập hợp các nhà máy có số lượng thay đổi tuỳ theo tính đa dạng của sản phẩm. Các quá trình lọc dầu, các sản phẩm tạo ra phải được lựa chọn sao cho đảm bảo sự cân đối, có nghĩa là dầu thô phải được chuyển thành sản phẩm phù hợp với tốc độ tiêu thụ (bán được). Thí dụ việc sản xuất các sản phẩm từ phân đoạn sôi thấp của dầu mỏ không tránh khỏi việc tạo ra một số sản phẩm sôi cao. Nếu các sản phẩm này không bán được, thí dụ dầu nặng, việc tích luỹ nó sẽ làm đầy kho chứa. Để tránh sự cố tương tự, nhà máy lọc dầu phải linh hoạt, có khả năng thay đổi quy trình khi cần. Điều đó có nghĩa là phải thêm một số công đoạn, thí dụ, công đoạn crackinh để chuyển hóa dầu nặng thành xăng với sản phẩm cặn là cốc hoặc công đoạn chưng cất chân không để tách dầu nặng thành dầu bôi trơn và nhựa đường, nhằm đáp ứng nhu cầu thay đổi của thị trường.

Như vậy, lọc dầu gồm ba quy trình cơ bản là tách, chuyển hóa và xử lý hóa học.

5.5.1 Tách bằng chưng cất phân đoạn

Trong giai đoạn đầu của sự phát triển ngành lọc dầu, khi sản phẩm chính là dầu thắp sáng và dầu bôi trơn thì chưng cất là quy trình chính và thường là duy nhất. Thời kì đó, xăng là sản phẩm thứ yếu nhưng thường là không mong muốn. Khi nhu cầu về xăng gia tăng, các quy trình chuyển hóa bắt đầu phát triển vì chưng cất không đáp ứng đủ lượng xăng cần thiết (Brook và cộng sự, 1954).

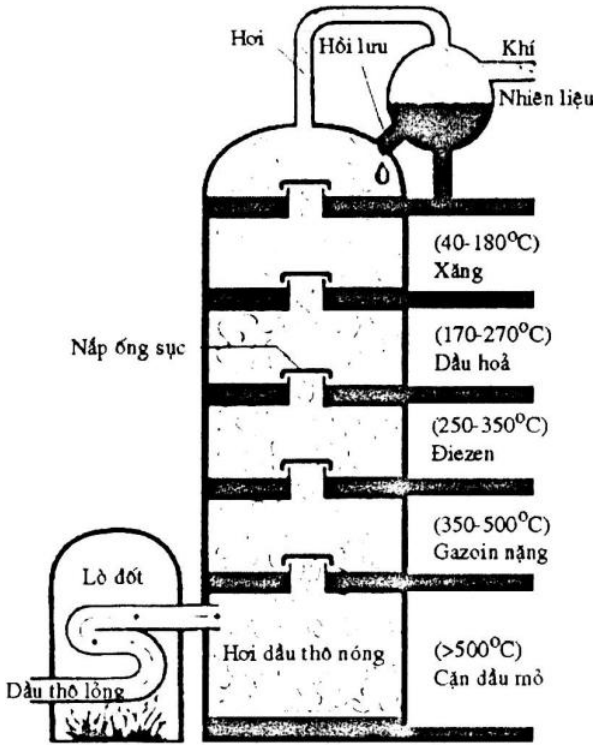
Mặc dầu vậy, chưng cất vẫn là quy trình lọc dầu chính, là quy trình mà dầu thô nào cũng phải trải qua khi đưa đến nhà máy lọc dầu. Có rất nhiều quá trình tách trải qua khi chưng cất, nhưng chức năng chính của chưng cất trong nhà máy lọc dầu là tách dầu thô

thành các phân đoạn (bảng 5.1). Các cấu tử hoặc phân đoạn trong dầu thô sôi hoặc bay hơi ở những nhiệt độ xác định, hơi được thu hồi và ngưng tụ ở các điểm tách trong quy trình.

Bảng 5.1 Các phân đoạn dầu mỏ và ứng dụng của chúng

Phân đoạn	Nhiệt độ sôi, °C	Số nguyên tử cacbon	Ứng dụng
Khí dầu mỏ	Dưới 20	$C_1 - C_4$	Nhiên liệu, nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ
Xăng	40 – 180	$C_5 - C_{10}, C_{11}$	Nhiên liệu động cơ
Dầu hoả	170 – 270	$C_{10} - C_{15}, C_{16}$	Dầu nhiên liệu
Gazoin nhẹ (điezen)	250 – 350	$C_{16} - C_{20}, C_{21}$	Thành phần của nhiên liệu đốt lò và điezen
Gazoin nặng hay dầu FO (Fuel Oil))	350 – 500	$C_{21} - C_{25}, C_{40}$	Nguyên liệu cho crackinh xúc tác, dầu bôi trơn
Cặn dầu mỏ	> 500	Từ C_{41} trở lên, đến C_{80}	Dầu đốt nặng, nhựa đường

Trong nhà máy lọc dầu, dầu được chảy liên tục qua một đường ống được đốt nóng bằng lò đốt. Từ lò đốt, dầu nóng được bơm vào tháp chưng cất, trong đó toàn bộ dầu, trừ những phân đoạn nặng nhất, biến thành hơi. Khi hơi bay lên tháp, nhiệt độ hạ xuống. Dầu nặng hoặc cặn atphan được lấy ra từ đáy tháp. Càng lên cao nhiệt độ càng thấp dần, từ dưới lên trên ta lần lượt thu được các sản phẩm chính bao gồm dầu bôi trơn, dầu đốt, dầu hoả, xăng và khí không ngưng tụ (hình 5.4).



Hình 5.4 Tháp chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển

Tháp chưng cất (hình 5.4) là một ống hình trụ bằng thép cao khoảng 120 feet (37 m) chứa các khay ngang bằng thép để tách và thu hồi các chất lỏng. Tại mỗi một khay, hơi từ phía dưới đi lên qua lỗ và ống sục. Hơi sục qua chất lỏng trên khay bị ngưng tụ một phần tại nhiệt độ của khay. Chất lỏng từ khay trên chảy xuống khay dưới qua một ống dẫn, tại đây nhiệt độ cao hơn nên lại xảy ra sự bay hơi tiếp. Quá trình bay hơi, ngưng tụ, sục được lặp đi lặp lại nhiều lần cho đến khi đạt được độ tinh khiết mong muốn của sản phẩm. Những phân đoạn mong muốn được lấy ra liên tục từ các khay ở độ cao khác nhau, từ khí ở đỉnh tháp cho đến dầu nặng ở đáy tháp. Hơi nước thường được đưa vào nhằm hạ thấp áp suất riêng và tạo ra một phần chân không. Quá trình chưng cất tách các thành phần của dầu mỏ thành sản phẩm chưng cất trực tiếp. Đôi khi dầu thô được "cắt ngọn" bằng cách chỉ chưng cất để tách các phân đoạn nhẹ, còn cặn nặng được xử lý tiếp bằng các phương pháp khác.

Cũng cần lưu ý rằng không phải tất cả mọi dầu thô đều cho những sản phẩm chưng cất giống nhau. Trong thực tế, bản chất của dầu thô quy định các quy trình lọc dầu. Dầu thô có thể được phân loại dựa vào bản chất của cặn chưng cất mà cặn này phụ thuộc vào hàm lượng tương đối của các loại hiđrocacbon : parafin, naphten, hiđrocacbon thơm. Thành phần và số lượng các sản phẩm chưng cất còn tuỳ thuộc vào mục tiêu của nhà máy, thí dụ dầu hoả và dầu điezen có nhiệt độ sôi chồng lên nhau, cho nên tuỳ mục tiêu mà người ta điều chỉnh thành phần chưng cất.

5.5.2 Tách bằng cách chiết dung môi

Chiết bằng dung môi là quy trình tách, trong đó một dung môi thích hợp khi trộn với một phân đoạn dầu mỏ sẽ hoà tan một số cấu tử và chừa lại các cấu tử khác. Sự tách sau đó được thực hiện bằng cách tách lớp. Dung môi trong hai lớp được tách ra bằng phương pháp chưng cất và được sử dụng lại. Lọc dầu bằng dung môi chủ yếu để nâng cao phẩm chất của các phân đoạn dầu bôi trơn. Một số dung môi thường được sử dụng là sunfua đioxit lỏng, propan lỏng, fufurol và phenol.

5.5.3 Các quá trình chuyển hóa

Các quá trình chuyển hóa nhằm biến các phân đoạn chưng cất ít giá trị thành các sản phẩm có giá trị hơn như xăng. Các quá trình chuyển hóa chính là crackinh nhiệt, crackinh xúc tác, polime hoá, đồng phân hoá, ankyl hoá, hiđro hóa và refominh.

a) Crackinh nhiệt

Crackinh nhiệt là quá trình phân huỷ dầu dưới tác dụng của nhiệt độ cao (> 350°C, > 660°F) và áp suất cao, nhờ đó các thành phần có khối lượng phân tử cao của dầu mỏ được chuyển thành các sản phẩm có khối lượng phân tử thấp. Quy trình được thương mại hóa lần đầu tiên năm 1913 và thống trị trong công nghiệp gần 30 năm. Mục đích của crackinh nhiệt nhằm thu nhận xăng từ phân đoạn nặng. Thí dụ phân tử pentađecan trong dầu mỏ ($C_{15}H_{32}$) có thể phân tách thành xăng octan (C_8H_{18}) và cacbon (C) ở dạng cốc. Khoảng nhiệt độ và áp suất của quy trình phải được giữ sao cho thu được lượng xăng tối đa, lượng cốc và khí là tối thiểu. Sản phẩm thu được gồm khí chứa olefin và xăng. Xăng crackinh nhiệt có thành phần khác với xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô (bảng 5.2).

Bảng 5.2 Thành phần của một số loại xăng

(% theo khối lượng)

Loại xăng	Olefin	Aren	Naphten	Parafin
Xăng chưng cất trực tiếp		12	26	62
Xăng crackinh nhiệt từ phân đoạn nặng	25 – 35	12 – 17	5 – 8	40 – 45
Xăng crackinh nhiệt từ dầu gazoin	40 – 45	18 – 20	15 – 20	20 – 25

Từ bảng 5.2 dễ dàng nhận thấy rằng, trong xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô, thành phần parafin là chính, còn trong xăng crackinh nhiệt có nhiều olefin, trong đó olefin có một liên kết đôi hoặc aren có nhánh không no như stiren chiếm phần lớn. Do đó, xăng crackinh nhiệt có chỉ số octan cao hơn (60 – 68) so với xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô (30 – 60). Tuy nhiên, chỉ số octan của xăng crackinh nhiệt vẫn chưa đạt yêu cầu chất lượng của xăng thông dụng (xăng thông dụng phải có chỉ số octan bằng hoặc lớn hơn 90). Tuỳ theo yêu cầu, chỉ số octan của xăng thay đổi theo thời gian. Trước đây chỉ số octan 70 là được (thí dụ ta có xăng A72) nhưng hiện nay do các động cơ đã được cải tiến để nâng cao hiệu suất và công suất, nên chỉ số octan cũng đòi hỏi phải tăng lên. Ở Việt Nam hiện nay các loại xăng có chỉ số octan dưới 90 còn rất ít ; nói chung trên thế giới chỉ còn xăng 90 trở lên.

Như đã nói ở trên, trong quá trình crackinh nhiệt thường xảy ra hai kiểu phản ứng :

a_1) Sự phân tách các phân tử lớn ban đầu thành những phân tử nhỏ (phản ứng sơ cấp) :

$$\underset{\text{Butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Metan}}{CH_4} + \underset{\text{Propen}}{CH_3-CH=CH_2}$$

$$\underset{\text{Butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Etan}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{Eten}}{CH_2=CH_2}$$

a_2) Các phản ứng trong đó một số sản phẩm sơ cấp tương tác lẫn nhau tạo thành sản phẩm có khối lượng phân tử cao hơn (phản ứng thứ cấp) :

$$\underset{\text{Etilen}}{CH_2=CH_2} + CH_2=CH_2 \longrightarrow \underset{\text{Buten}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}$$

hay là

$$R-CH=CH_2 + R'-CH=CH_2 \longrightarrow \text{hắc ín, dầu nặng, cốc, v.v...}$$

Phản ứng crackinh nhiệt trong pha hơi đồng thể chạy theo cơ chế gốc tự do. Một gốc tự do, thí dụ $\dot{R}'$, có trong chu trình trước (hoặc được tạo thành do sự cắt đứt lần thứ nhất liên kết C – C của hiđrocacbon) sẽ tách lấy nguyên tử hiđro của phân tử hidrocacbon cao để tạo ra R'H (tách hiđro từ cacbon bậc ba dễ hơn từ cacbon bậc hai và từ cacbon bậc hai dễ hơn cacbon bậc một) :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R + \dot{R}' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R + R'H$$

Gốc tự do tạo thành bị đứt ra ở vị trí β của nguyên tử cabon gốc, khi đó tạo thành anken và một gốc mới :

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2\overset{\beta}{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH=CH_2 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2R$$

Gốc mới này lại bị đứt ở vị trí β cho đến khi thu được gốc etyl chẳng hạn, gốc này lại khơi mào cho một phản ứng mới.

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2R \longrightarrow CH_2=CH_2 + \dot{C}H_2CH_2CH_2R$$

và v.v...

Ở các gốc trung gian lớn có thể xảy ra sự đồng phân hoá, khi đó electron không ghép đôi có thể chuyển tới nguyên tử cacbon bậc hai, một gốc mới bị đứt ra ở vị trí β với sự tạo thành propen :

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2R \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_2CH_2CH_2R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH=CH_2 + \dot{C}H_2CH_2R$$

b) Crackinh xúc tác

Crackinh xúc tác chỉ là sự phân tách nhiệt của hiđrocacbon với sự có mặt chất xúc tác (Pines, 1981). Crackinh xúc tác thay thế cho crackinh nhiệt chủ yếu là để sản xuất xăng chất lượng cao. Thực vậy, xăng sản xuất bằng crackinh xúc tác giầu parafin có nhánh, xicloparafin và các hiđrocacbon thơm là những chất làm tăng chất lượng xăng. Ở đây cần nhiệt độ cao nhưng áp suất thì vừa phải. Đất sét bentonit ở dạng hạt là chất xúc tác đầu tiên, còn chất xúc tác tổng hợp thường là aluminosilicat, silica-magie, silica-zirconia-alumina. Quy trình crackinh xúc tác thường đòi hỏi áp suất khoảng 1 – 49 kg/cm^2 (15 – 700 psi) và nhiệt độ khoảng 425 – 590°C (800 – 1100°F). Crackinh xúc tác lần đầu tiên được sản xuất thương mại năm 1937 và hiện nay ở một số nước phương pháp này đã cung cấp trên 80% sản phẩm crackinh. Hiệu suất xăng của phương pháp crackinh xúc tác cao hơn crackinh nhiệt và chất lượng xăng cũng tốt hơn đối với động cơ có độ nén cao.

Hiện nay 100% chất xúc tác là "chất xúc tác trên cơ sở zeolit". Zeolit có hoạt tính xúc tác cao hơn aluminosilicat hàng nghìn lần, chính vì vậy mà trong xúc tác trên cơ sở zeolit người ta chỉ dùng 15% zeolit, còn lại là aluminosilicat. Zeolit có cấu trúc tinh thể với các lỗ xốp điều hoà (3 – 13 Å), riêng zeolit Y là loại được sử dụng trong crackinh thì có lỗ xốp 8 – 10 Å (tuỳ theo cation trao đổi). Aluminosilicat vừa là chất kết dính, làm tăng độ bền cơ học, vừa có lỗ xốp lớn (50 – 200 Å) cho nên hỗ trợ cho zeolit trong khuếch tán. Xúc

tác crackinh hiện nay là aluminosilicat + zeolit Y (dạng H, đất hiếm hoặc hỗn hợp H + đất hiếm) khoảng 15 – 20% và một vài phần trăm zeolit ZSM-5 (có lỗ xốp 5,3 – 5,5 Å) để tăng tỷ lệ olefin trong sản phẩm khí tạo thành (nguồn olefin cho hóa dầu).

Phản ứng crackinh xúc tác tiến hành theo cơ chế ion ; cacbocation tham gia vào phản ứng được sản sinh bằng những cách khác nhau. Một trong những cách đó là phân tử olefin kết hợp với proton (phản ứng 1) tách ra từ chất xúc tác axit

$$R-CH=CH-R \;+\; H^+ \longrightarrow R-CH_2-\overset{+}{C}H-R \qquad (1)$$

Một cách khác để tạo ra cacbocation là ion hiđrua được tách ra khỏi parafin dưới tác dụng của một chất nhận electron của bề mặt xúc tác hoặc dưới tác dụng của một cacbocation khác (phản ứng 2) :

$$C_{11}H_{23}(CH_2)_2CH_2CH_2CH_3 \;+\; R^+ \longrightarrow C_{11}H_{23}(CH_2)_2CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \;+\; RH \qquad (2)$$

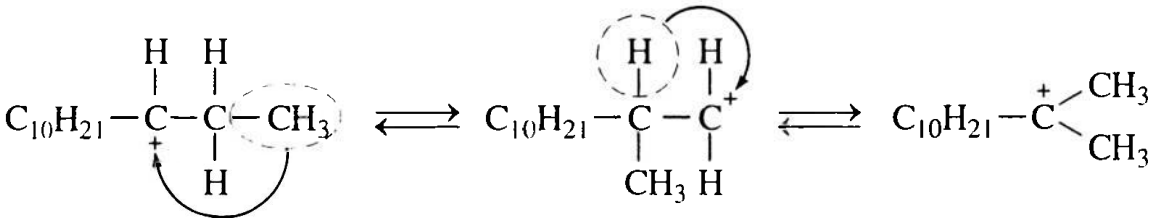
Cacbocation tạo thành có thể bị phân cắt β (phản ứng 3) tạo propilen (hoặc anken tương ứng, nhưng không phải là etilen) và một cacbocation bậc một mới. Ion bậc một này nhanh chóng chuyển vị thành ion bậc hai bằng cách chuyển dịch hiđrua (phản ứng 4) và ion này tiếp tục quá trình. Các cation đồng phân cũng có thể được tạo thành qua các anken trung gian (phản ứng 5).

$$C_{11}H_{23}(CH_2)_2CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow C_{11}H_{23}CH_2\overset{+}{C}H_2 \;+\; CH_2=CHCH_3 \qquad (3)$$

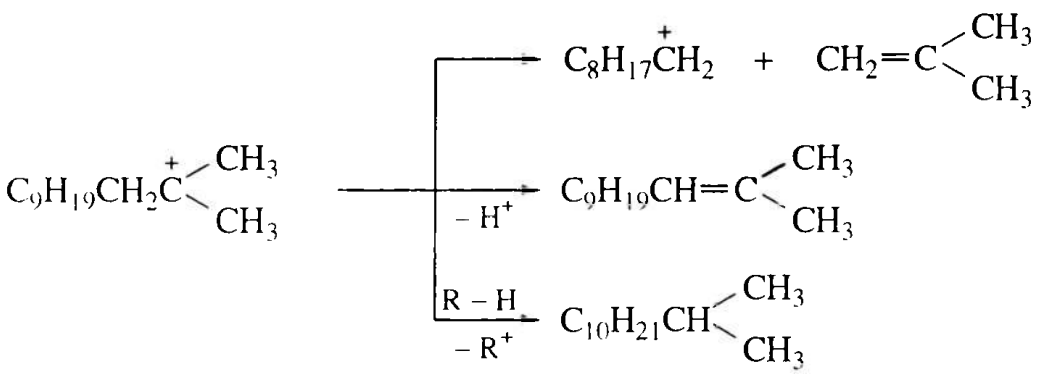
$$C_{11}H_{23}CH_2\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow C_{11}H_{23}\overset{+}{C}HCH_3 \qquad (4)$$

$$C_{11}H_{23}\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow[-H^+]{} C_{10}H_{21}CH=CHCH_3 \xrightarrow{H^+} C_{10}H_{21}\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \qquad (5)$$

Đến lượt ion bậc hai có thể chịu sự chuyển dịch nhóm ankyl kèm theo dịch chuyển ion hiđrua tạo cacbocation bậc ba (phản ứng 6). Cation này cũng có thể phân cắt β (phản ứng 7), tách đi proton (phản ứng 8) hoặc tách hiđrua (phản ứng 9) tạo sản phẩm mới tương ứng



(6)



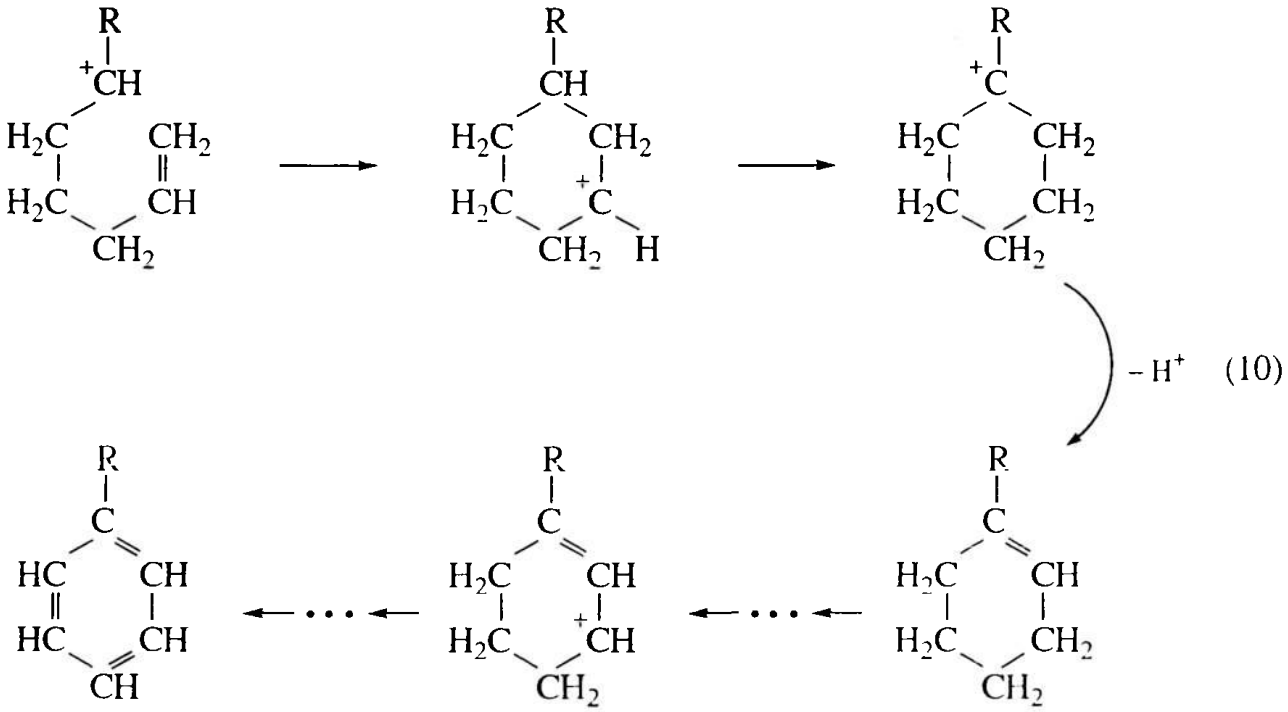
(7)

(8)

(9)

Bất kỳ một cacbocation trung gian nào đều có thể cho các sản phẩm hoặc sinh ra cacbocation mới nhờ phản ứng tách hiđrua. Sự chuyển vị dễ dàng của các cation bậc một thành bậc hai và bậc ba dẫn tới việc tạo thành các sản phẩm phân nhánh nhiều hơn. Nhờ nâng cao hiệu suất và chất lượng của xăng, crackinh xúc tác có vai trò quan trọng trong sản xuất xăng hiện nay.

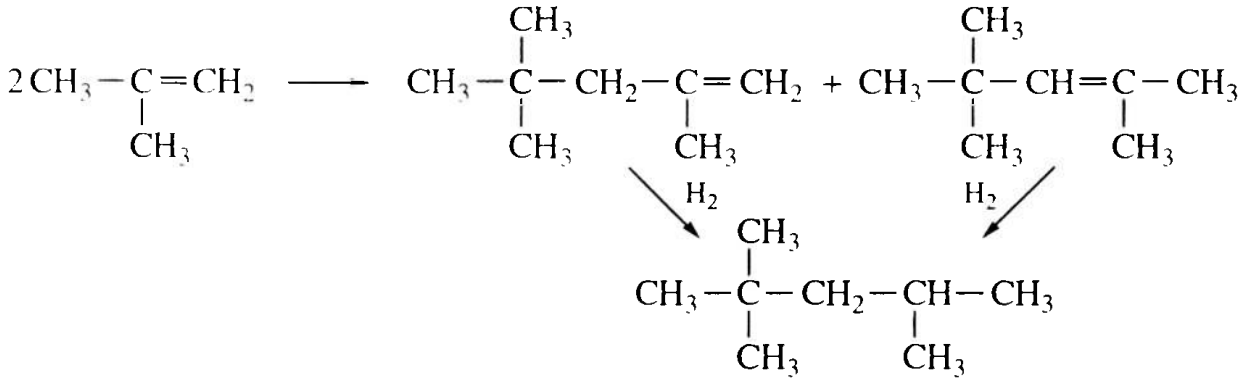
Phản ứng đóng vòng có thể xảy ra bằng cách cộng hợp nội phân tử cacbocation vào liên kết đôi. Quá trình này lặp lại nhiều lần sẽ dẫn tới hiđrocacbon thơm (phản ứng 10).



c) Polime hoá

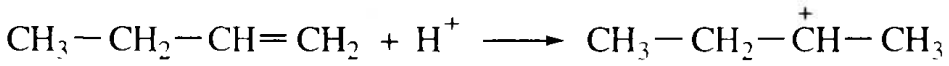
Polime hóa là quá trình chuyển hóa cơ bản thứ ba, là sự kết hợp các phân tử hiđrocacbon nhỏ thành các phân tử lớn. Các khí chưng cất có giá trị tương đối thấp, dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất cao trùng hợp thành các sản phẩm lỏng hoặc polime. Trong công nghiệp dầu mỏ, chủ yếu xét phản ứng trùng hợp hai hoặc ba phân tử khí (còn gọi là oligome hoá) tạo xăng có chỉ số octan cao. Nguyên liệu ban đầu là khí propilen, khí butilen thu được từ quá trình crackinh xúc tác hoặc khí dầu mỏ. Đây là một phương pháp quan trọng khác nhằm thu được các cấu tử xăng với hiệu suất cao từ dầu thô nguyên gốc. Về mặt lí thuyết, nhiều loại hiđrocacbon nặng có thể tổng hợp từ hiđrocacbon nhẹ hơn. Các sản phẩm như xăng có chỉ số octan cao, ancol, dung môi, chất gây mê và chất dẻo tổng hợp đều có thể điều chế được từ khí thiên nhiên và khí lọc dầu bằng quy trình này.

Thí dụ ở 500°C, 120 atm hoặc có mặt chất xúc tác (H_2SO_4 60% ở 80°C), isobuten polime hóa tạo thành chủ yếu 2,4,4-trimetylpent-1-en cùng với 2,4,4-trimetylpent-2-en (chừng 20%). Bằng phản ứng hiđro hóa tiếp theo ta thu được phân đoạn có nhiệt độ sôi 95 – 125°C chứa chủ yếu là isooctan với chỉ số octan ~ 95 :

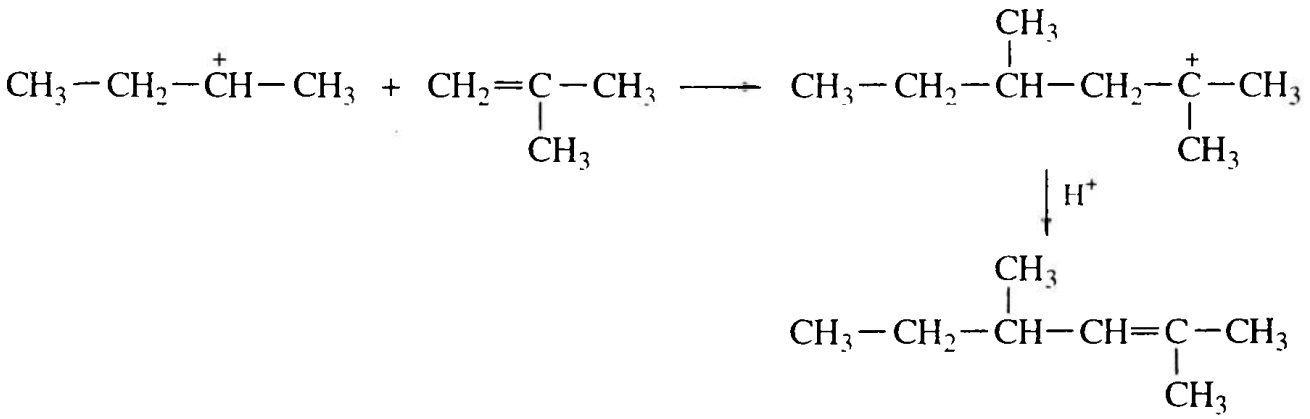


Isooctan

Tương tự các quá trình chế biến hóa dầu khác, oligome hóa xảy ra theo cơ chế cacbocation, nên xúc tác là các axit. Người ta thường dùng xúc tác là H_3PO_4 hoặc H_3PO_4/chất mang. Hiện nay trong công nghiệp có thể dùng các xúc tác rắn như Al_2O_3 aluminosilicat, zeolit. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 150 đến 200°C và áp suất 50 đến 80 atm, xảy ra theo hai giai đoạn, mới đầu proton hóa olefin tạo cacbocation :



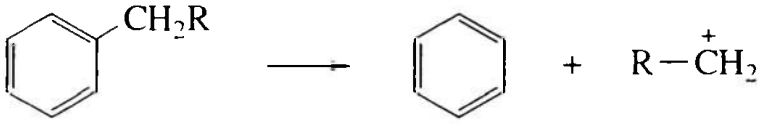
tiếp theo, cacbocation này kết hợp với một phân tử olefin khác



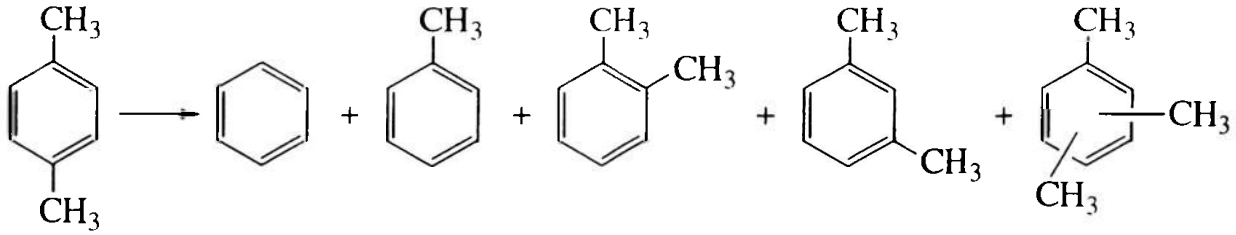
Độ axit của xúc tác đóng vai trò quan trọng, nếu lượng nước trong nguyên liệu vượt quá giới hạn cho phép dẫn đến giảm độ axit của xúc tác ; sự có mặt của một bazơ như NH_3 cũng làm ngộ độc xúc tác.

Phương pháp chuyển hóa này không dễ dàng, cũng không rẻ tiền, vì vậy xăng sản xuất bằng phương pháp này khó có thể cạnh tranh về mặt kinh tế với các loại xăng được sản xuất bằng phương pháp khác.

Ở dưới 500°C (930°F), các ankylbenzen bị đeankyl hóa gần như toàn lượng mà không xảy ra vỡ vòng :



Nhưng các polimetylbenzen bị phân bố lại và đồng phân hóa với sự tạo thành một lượng rất nhỏ benzen :



d) Phản ứng đồng phân hoá

Phản ứng đồng phân hóa trong chế biến lọc dầu có tầm quan trọng đặc biệt. Một mặt, nó có ý nghĩa trong chuyển hóa *n*-butan thành isobutan, chất này có thể bị ankyl hóa thành hiđrocacbon lỏng trong xăng và mặt khác nó có thể được dùng làm tăng chỉ số octan nhờ chuyển một số *n*-parafin thành isoparafin.

Quá trình đồng phân hoá, bao gồm sự tiếp xúc của hiđrocacbon và chất xúc tác ở các điều kiện thuận lợi để nhận được các sản phẩm tốt. Chất xúc tác có thể là nhôm clorua tẩm axit clohiđric :

$$AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons [AlCl_4]^- H^+$$

hoặc chất xúc tác chứa platin. Cả hai chất xúc tác này đều rất hoạt động và cùng với sự đồng phân hóa có thể dẫn đến các phản ứng phụ không mong muốn. Các phản ứng phụ gồm có sự phân bố lại và sự crackinh, làm giảm hiệu suất sản phẩm sinh ra olefin, chất này có thể kết hợp với chất xúc tác làm giảm thời gian hoạt động của xúc tác. Các phản ứng không mong muốn này có thể được kiểm soát bằng cách thêm chất ức chế vào hiđrocacbon nguyên liệu hoặc tiến hành phản ứng với sự có mặt của hiđro.

Chất xúc tác đồng phân hóa rất phong phú, ở pha lỏng như $AlCl_3$, $AlBr_3$, Pt/Al_2O_3 clo hoá, v.v... ; ở pha hơi như Pt/zeolit Y, Pt/mordenit, Pt/ZSM-5, v.v...

Các parafin bị đồng phân hóa ngay ở nhiệt độ phòng và phản ứng xảy ra bằng cách hình thành và chuyển vị của cacbocation :

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + R^+ \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 + RH$$

Ion khơi mào mạch R^+ được tạo thành bằng cách cộng proton của xúc tác axit vào olefin ; olefin có mặt như một chất bẩn hoặc tạo thành do đehiđro hóa parafin :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{+}{C}}}-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{+}{C}}}-CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 + CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$$

Ngoại trừ đối với butan, sự đồng phân hóa của parafin thường kèm theo phản ứng phụ bao gồm sự đứt liên kết cacbon-cacbon khi dùng chất xúc tác kiểu nhôm halogenua. Các sản phẩm có nhiệt độ sôi cao hơn và thấp hơn chất đầu được tạo thành và các phản ứng phân bố lại xảy ra với pentan và các parafin cao hơn ($> C_5$) là do nhôm halogenua không

tẩm axit clohiđric. Có thể hạn chế các phản ứng phụ ở mức cực tiểu khi tiến hành phản ứng trong áp suất hiđro cao.

Sự đồng phân hóa parafin tăng lên với khối lượng phân tử, nhưng khi đó các phản ứng phân bố lại cũng tăng lên. Người ta chỉ thiết lập được các điều kiện cho phản ứng đồng phân hóa các butan, nhưng lại khó khăn đối với pentan và các hiđrocacbon cao hơn. Ở 27°C (81°F), với chất xúc tác $AlBr_3$, ta có một hỗn hợp cân bằng của *n*-pentan và isopentan, có chứa hơn 70% đồng phân có nhánh, trong khi đó ở 0°C (32°F) có xấp xỉ 90% đồng phân có nhánh.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$$

Ngoài ra, các sản phẩm hiđrocacbon có nhiệt độ sôi cao hơn và thấp hơn như các hexan, các heptan và isobutan cũng được tạo thành. Mặc dù các điều kiện nhiệt động là thuận lợi nhưng neopentan không bị đồng phân hóa trong các điều kiện như vậy.

Các olefin dễ dàng đồng phân hóa : phản ứng bao gồm hoặc là sự chuyển dịch vị trí của liên kết đôi (chuyển dịch nguyên tử hiđro),

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow[-H^+]{} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$$

hoặc thay đổi khung cacbon (chuyển dịch nhóm metyl) :

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \longrightarrow H_2\overset{+}{C}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{+}{C}}}-CH_3 \xrightarrow[-H^+]{} CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3$$

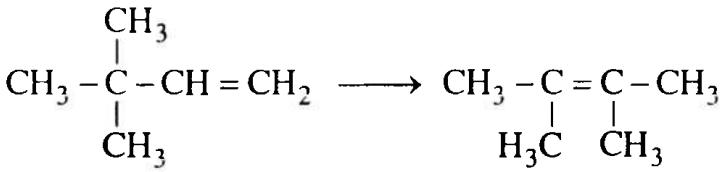
Sự chuyển dịch liên kết đôi cũng có thể bao gồm cả sự định hướng lại các nhóm xung quanh liên kết đôi. Như vậy, but-1-en bị đồng phân hóa thành *cis*- và *trans*-but-2-en

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\textit{cis}\text{-But-2-en}}{\begin{matrix}CH_3-CH\\ \|\\ CH_3-CH\end{matrix}} + \underset{\textit{trans}\text{-But-2-en}}{\begin{matrix}CH_3-CH\\ \|\\ HC-CH_3\end{matrix}}$$

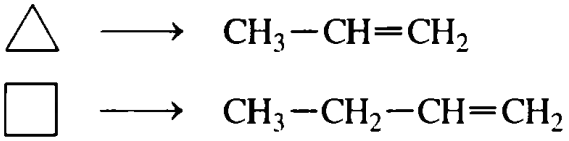
Các olefin có liên kết đôi ở cuối mạch bị đồng phân hóa nhanh hơn các đồng phân có liên kết đôi nối với nhiều nhóm ankyl :

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_3$$

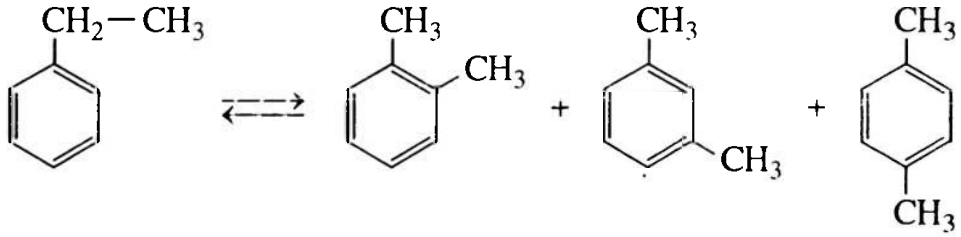


Các naphten có thể đồng phân hóa theo những cách khác nhau ; thí dụ trường hợp của xiclopropan (C_3) và xiclobutan (C_4) có thể mở vòng dẫn tới olefin :



Vòng C_5 và vòng C_6 có thể chuyển hóa lẫn nhau :

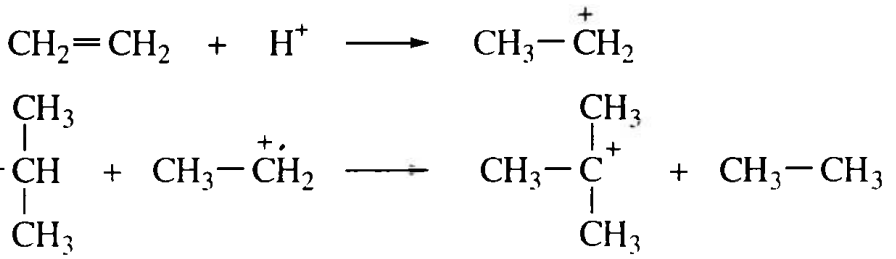
Phản ứng đồng phân hóa ankylbenzen xảy ra như sau :



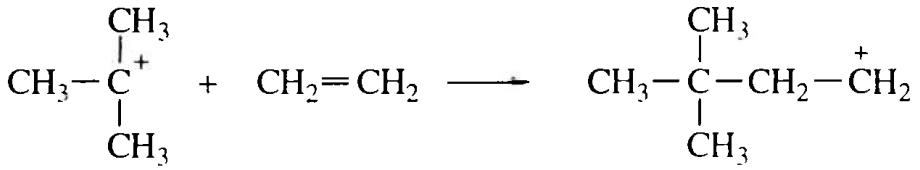
o-Xilen *m*-Xilen *p*-Xilen

e) Phản ứng ankyl hoá

Ankyl hóa trong công nghiệp dầu mỏ cũng nhằm tạo cấu tử cho xăng có chỉ số octan cao. Với mục đích này, người ta cho parafin tương tác với olefin. Phản ứng của isobutan với olefin có mặt chất xúc tác nhôm clorua là một phản ứng ankyl hóa điển hình :

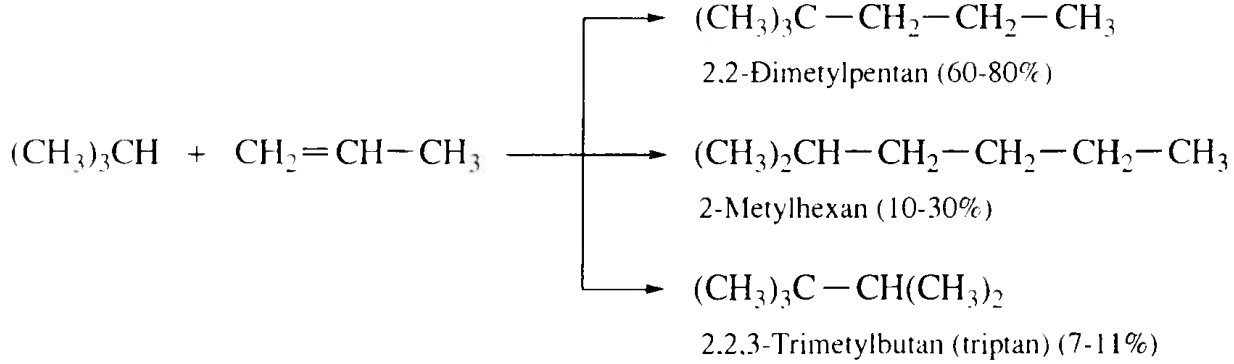


Isobutan



2,2-Đimetylbutan
(Sản phẩm ankyl hoá)

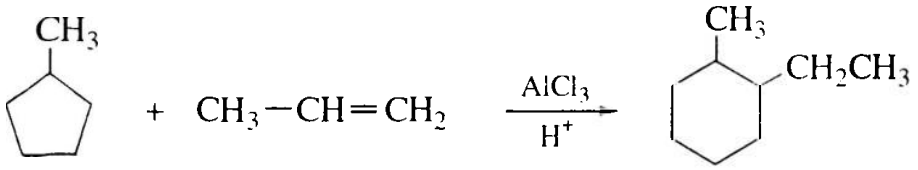
Thí dụ, khi ankyl hóa isobutan bằng propilen ta thu được ba sản phẩm với những lượng khác nhau. Xúc tác được dùng ở đây là H_2SO_4 98% hoặc axit flohiđric khan :



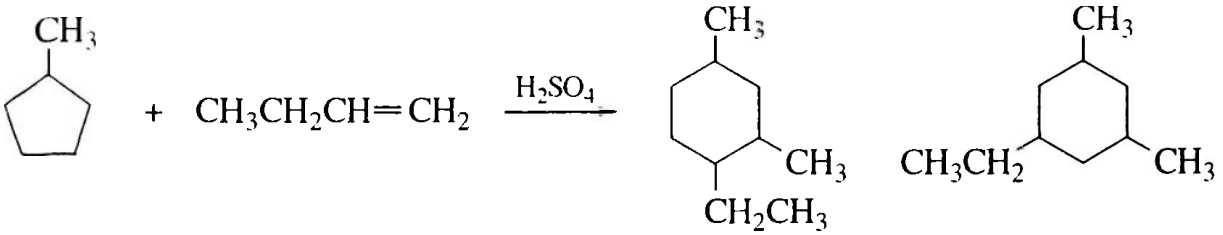
Triptan có chỉ số octan đặc biệt cao.

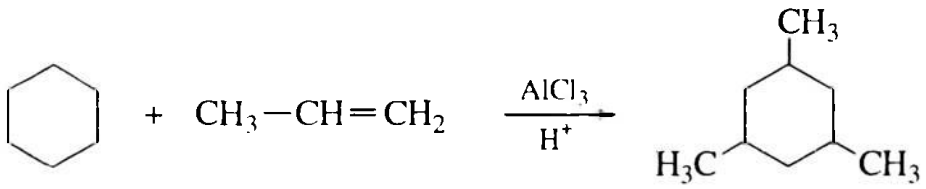
Trong phản ứng ankyl hóa với chất xúc tác axit, chỉ parafin có cacbon bậc ba như isobutan và isopentan phản ứng được với olefin. Etilen phản ứng chậm hơn các olefin cao.

Các xicloparafin, nhất là các hợp chất có chứa cacbon bậc ba, tiếp nhận ankyl hóa theo kiểu giống như các isoparafin ; nhưng phản ứng không thuần nhất và hiệu suất thấp bởi vì đã xảy ra nhiều phản ứng phụ

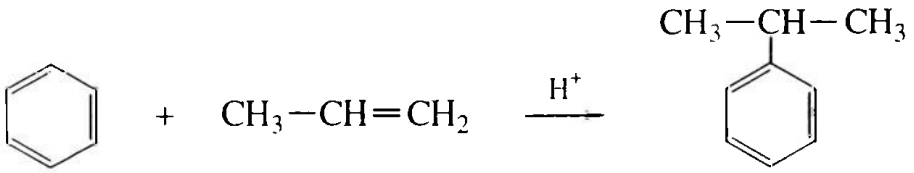


1-Etyl-2-metylxiclohexan





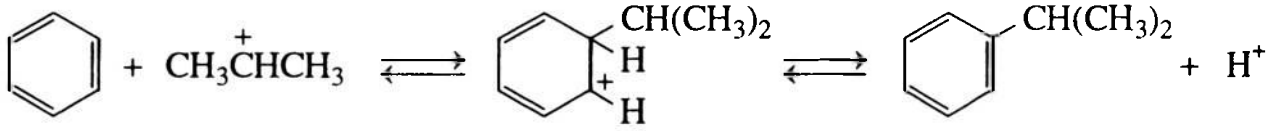
Hiđrocacbon thơm tiếp nhận ankyl hóa dễ hơn nhiều lần so với ankyl hóa isoparafin bằng olefin. Cumen (isopropylbenzen) được điều chế bằng cách ankyl hóa benzen với propen trên xúc tác axit :

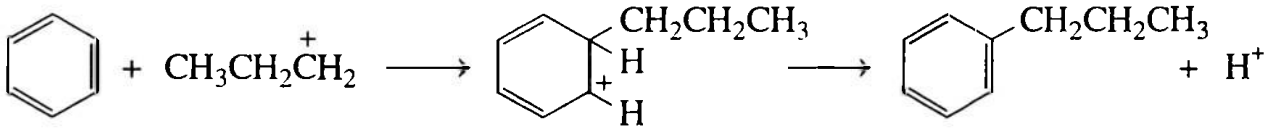


Tác nhân ankyl hóa thường dùng là olefin, mặc dù xiclopropan, ankyl halogenua, các ancol mạch không vòng, ete và este cũng được dùng.

Phản ứng ankyl hóa hiđrocacbon thơm cũng xảy ra qua sự tạo thành cacbocation trung gian :

$$CH_3-CH=CH_2 \quad + \quad H^+ \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$





g) Phương pháp refominh xúc tác

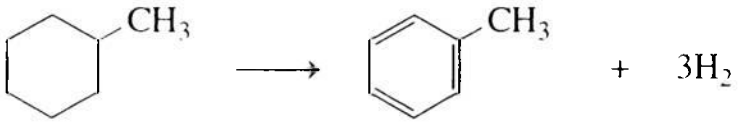
Trong công nghiệp chế biến dầu mỏ người ta còn sử dụng rộng rãi một phương pháp nữa gọi là phương pháp refominh xúc tác (reforming có nghĩa là "sự cải biến"). Phương pháp này chủ yếu nhằm thay đổi cấu trúc của hiđrocacbon mà không gây ra những thay đổi đáng kể về khối lượng phân tử. Cụ thể là nhằm sản xuất xăng có chỉ số octan cao, sản xuất hiđrocacbon thơm (benzen, toluen, xilen) làm nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu và thu nhận khí hiđro rẻ hơn nhiều lần so với phương pháp khác. Phương pháp refominh xúc tác có thể cho sản phẩm với chỉ số octan vào khoảng 90 – 95. Quá trình được tiến hành bằng cách dùng phân đoạn xăng chưng cất trực tiếp, có mặt chất xúc tác ở 500°C, áp suất 30 đến 35 atm. Chất xúc tác cho phản ứng refominh phải thực hiện được hai chức năng : một mặt là hiđro - đehiđro hoá, mặt khác phải có khả năng đồng phân hóa cao. Xúc tác trong công nghiệp hiện nay là 0,3% Pt và 0,3% Re mang trên γ-Al_2O_3. Pt xúc tiến cho phản ứng hiđro hóa - đehiđro hóa để tạo hiđrocacbon vòng no và vòng thơm, Re làm tăng hoạt tính và tăng thời gian sử dụng của chất xúc tác, Al_2O_3 là chất mang có tính axit, thúc đẩy phản ứng đồng phân hoá. Ngoài xúc tác Pt-Re/γ-Al_2O_3 chiếm tỷ lệ cao, người ta còn dùng Pt-Ir/γ-Al_2O_3 và Pt-Sn/γ-Al_2O_3. Với các xúc tác lưỡng kim loại, người ta đã thay đổi được công nghệ, cụ thể là giảm tỷ lệ H_2/hiđrocacbon và áp suất hiđro. Hiện nay, áp suất hiđro chỉ còn khoảng 3,5 atm trong các dây chuyền công nghệ mới nhất với lớp xúc tác động và hoàn nguyên xúc tác ngay trong chu trình. Dưới đây là một số thí dụ về phản ứng refominh :

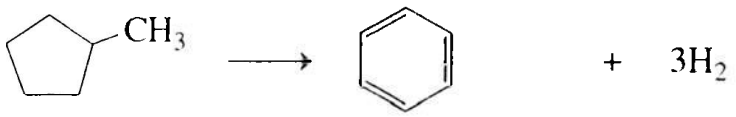
g_1) Phản ứng đehiđro hoá

Đehiđro hóa parafin tạo olefin

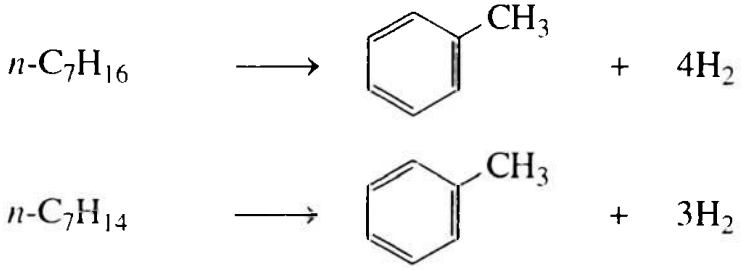
$$C_8H_{18} \longrightarrow C_8H_{16} + H_2$$

Đehiđro hóa xicloankan tạo hiđrocacbon thơm



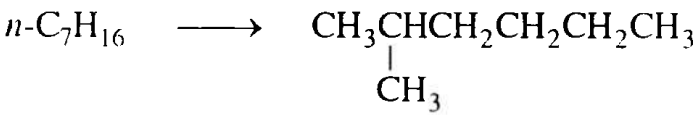


Đehiđro hóa đóng vòng parafin hoặc olefin tạo hiđrocacbon thơm :

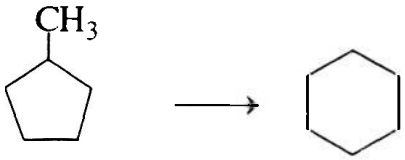


g_2) Phản ứng đồng phân hoá

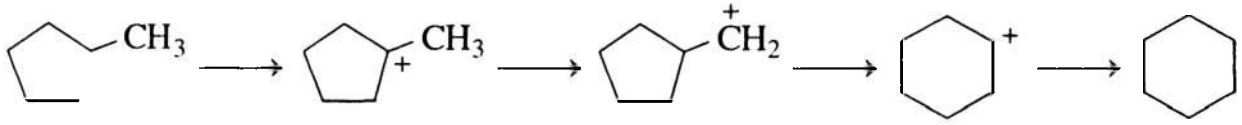
Đồng phân hóa parafin thành isoparafin



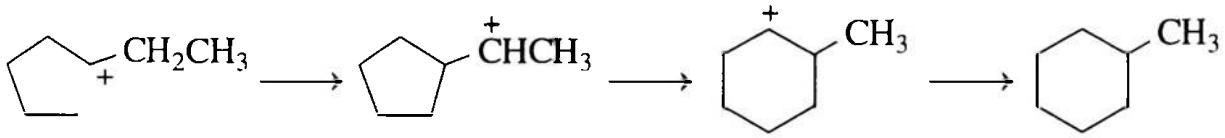
Đồng phân hóa metylxiclopentan thành xiclohexan



Việc thơm hóa ankylxiclopentan phải qua giai đoạn đồng phân hóa trước thành xiclohexan. Phản ứng xảy ra theo cơ chế cacbocation :



Etylxiclopentan chuyển thành hiđrocacbon thơm dễ hơn metylxiclopentan, bởi vì trong trường hợp đầu cacbocation bậc ba phải đồng phân hóa thành cacbocation bậc một, còn trường hợp sau chỉ đồng phân hóa thành cacbocation bậc hai, nên về mặt năng lượng là thuận lợi hơn nhiều.



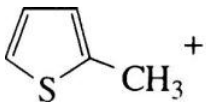
g_3) Vấn đề loại bỏ lưu huỳnh và nitơ trước khi đưa nguyên liệu vào quá trình refominh

Các hợp chất chứa lưu huỳnh làm ngộ độc trung tâm kim loại của xúc tác, ảnh hưởng không tốt đến chức năng khử hiđro và vòng hoá. Trong số các hợp chất chứa lưu huỳnh, mecaptan (RSH) làm giảm mạnh nhất hoạt tính xúc tác. Do vậy cần phải làm sạch lưu huỳnh trước khi đưa nguyên liệu vào quá trình refominh. Hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu chỉ được phép từ 0,01 đến 0,07% khối lượng.

Các hợp chất chứa nitơ thường có tính bazơ, sẽ trung hoà các tâm axit, làm giảm độ axit của chất mang. Vì vậy hàm lượng nitơ trong nguyên liệu không được vượt quá 10^{-4}% khối lượng.

Lưu huỳnh và nitơ thường được làm sạch bằng hiđro với sự có mặt của xúc tác. Xúc tác nói chung là các oxit Co-Mo/γ-Al_2O_3 cho phản ứng loại bỏ lưu huỳnh. Các oxit Ni-Mo/γ-Al_2O_3 cho phản ứng loại bỏ nitơ và các oxit Co-Ni-Mo/γ-Al_2O_3 cho cả hai quá trình loại bỏ lưu huỳnh và nitơ.

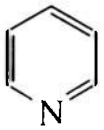
Dưới đây là phản ứng hiđrođesunfua hóa :



$$+ \quad 5H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + H_2S$$

2-Metylthiophen

và phản ứng hiđrođenitơ hoá



$$+ \quad 4H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + NH_3$$

Pyriđin

Tuỳ theo hàm lượng lưu huỳnh và nitơ có trong dầu mỏ (và do đó trong phân đoạn xăng) mà người ta lắp đặt hệ thống làm sạch. Nói chung, không có quá trình refominh nào mà không cần làm sạch lưu huỳnh trước khi tiến hành refominh. Dù phản ứng loại lưu huỳnh và nitơ trong quá trình refominh có thể xảy ra (nếu còn) nhưng nếu còn nhiều thì rất nguy hiểm, cho nên S và N phải được loại bỏ trước khi refominh.

Ngoài các phản ứng đehiđro hóa và đồng phân hóa nêu trên, nếu trong nguyên liệu có các chất chứa S, N, O sẽ xảy ra phản ứng tách các dị tố ra khỏi phân đoạn.

Ngày nay, quá trình refominh không ngừng được cải tiến, phát triển cả về công nghệ và xúc tác nhằm nâng cao hiệu suất và chất lượng xăng ; hiện nay đã chuyển sang dùng công nghệ với lớp xúc tác chuyển động, có thể tái sinh liên tục chất xúc tác. Từ 1990 trở lại đây người ta còn phát triển thêm công nghệ mới với xúc tác zeolit, nhằm chuyển hóa parafin và olefin nhẹ thành hiđrocacbon thơm, là các hợp chất có chỉ số octan cao và nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.

5.6 Các sản phẩm dầu mỏ

Tại nhà máy lọc dầu, dầu mỏ được chuyển thành một số sản phẩm cuối và nhiều sản phẩm trung gian. Các sản phẩm lọc dầu chính là xăng, nhiên liệu điezen, nhiên liệu phản lực, dầu hoả, dầu bôi trơn, nhựa đường và các sản phẩm hóa dầu.

5.6.1 Xăng

Phân đoạn xăng với nhiệt độ sôi từ 40 đến 180°C, bao gồm các hiđrocacbon từ C_5 đến C_{10}, C_{11} và có mặt cả ba loại hiđrocacbon parafinic, naphtenic và aromatic. Tuy vậy,

thành phần và số lượng các hiđrocacbon rất khác nhau, phụ thuộc vào nguồn gốc dầu thô ban đầu. Ngoài hiđrocacbon, trong phân đoạn xăng còn có các hợp chất chứa lưu huỳnh (như mecaptan RSH), hợp chất chứa nitơ (như pyriđin), hợp chất chứa oxi (như phenol và các đồng đẳng) thường có với lượng rất nhỏ.

Xăng được dùng làm nhiên liệu cho động cơ xăng. Động cơ xăng là một kiểu động cơ đốt trong, thực hiện sự chuyển hóa năng lượng hóa học của nhiên liệu khi cháy thành năng lượng cơ học dưới dạng chuyển động quay. Động cơ xăng gồm động cơ bốn kỳ và động cơ hai kỳ, trong đó động cơ bốn kỳ phổ biến hơn. Một trong những tính chất quan trọng nhất của xăng là phải có khả năng chống lại sự kích nổ (hay sự nổ sớm). Một sự nén cực đại có thể có được đối với một động cơ nào đó mà không để xảy ra sự nổ sớm là tuỳ thuộc vào cấu trúc của các hiđrocacbon có trong nhiên liệu. Nhiên liệu càng tốt thì sự nén ấy càng có thể cao. Tính chống kích nổ của xăng được đặc trưng bằng "chỉ số octan". Chất 2,2,4-trimetylpentan (còn gọi isooctan) là nhiên liệu tốt nhất. Nó chỉ nổ khi nào sự nén lên đến cực đại ; vì thế người ta dùng isooctan làm chuẩn và quy ước cho nó một chỉ số octan là 100. *n*-Heptan là một nhiên liệu rất tồi vì chỉ bị nén nhẹ là đã nổ ; vì vậy người ta quy ước cho nó một chỉ số octan bằng 0. Do đó, một hỗn hợp của isooctan và *n*-heptan sẽ có một chỉ số octan từ 0 đến 100, tuỳ theo tỷ lệ phần trăm theo thể tích của isooctan trong hỗn hợp. Dựa theo đó, người ta nói một thứ xăng có chỉ số octan bằng 90 chẳng hạn khi ấy xăng có đặc tính nổ như một hỗn hợp có 90% isooctan và 10% *n*-heptan (bảng 5.3). Xăng ôtô loại tốt phải có chỉ số octan > 90, còn chỉ số octan của xăng máy bay không được dưới 100.

Bảng 5.3 Chỉ số octan của một số hiđrocacbon

Hiđrocacbon	Chỉ số octan
n-Butan	92
n-Pentan	62
n-Hexan	26
n-Heptan	0
n-Octan	– 17
2,3-Đimetylhexan	79
2,2,4-Trimetylpentan (isooctan)	100
2,2,3,3-Tetrametylpentan	125
Hept-1-en	54
Hept-2-en	70
Hept-3-en	84
Xiclohexan	78
Benzen	102
p-Xilen	100

Qua nghiên cứu xác định chỉ số octan của nhiều hiđrocacbon, người ta đã rút ra được những kết luận về quan hệ giữa cấu tạo phân tử của các hiđrocacbon và tính chất của nhiên liệu động cơ :

– Các *n*-parafin có chỉ số octan rất thấp. Chúng là nhiên liệu tồi cho các động cơ. Mạch hiđrocacbon càng dài, chỉ số octan càng bị hạ thấp xuống.

– Mạch hiđrocacbon càng phân nhánh thì chỉ số octan càng cao

– Sự có mặt một nối đôi trong mạch hiđrocacbon làm tăng chỉ số octan lên rất nhiều, nhất là trường hợp nối đôi ở vào giữa mạch.

– Các xicloankan có chỉ số octan cao hơn các ankan tương ứng.

– Các hiđrocacbon thơm có chỉ số octan đặc biệt cao.

Phân đoạn xăng thu được bằng chưng cất trực tiếp dầu mỏ thường rất giàu *n*-parafin, có rất ít isoparafin và hiđrocacbon thơm, do đó chỉ số octan rất thấp, thường không vượt quá 60, trong khi đó yêu cầu về chỉ số octan cho xăng ôtô từ 83 đến 95, đôi khi cao hơn ; xăng máy bay từ 92 đến trên 100. Có thể tăng chỉ số octan bằng cách thêm chất phụ gia vào xăng, thí dụ chì tetraetyl, chì tetrametyl, các ancol thấp như metanol, etanol, metyl *tert*-butyl ete (MTBE). Tuy vậy, để bảo vệ môi sinh, chì tetraetyl và chì tetrametyl đã bị cấm sử dụng, MTBE không còn được sử dụng rộng rãi như trong mấy thập kỷ qua. Biện pháp chủ yếu để tăng chỉ số octan hiện nay là hoàn thiện công nghệ và chất xúc tác chế biến dầu (xúc tác công nghiệp lọc - hóa dầu) để cải thiện thành phần xăng như tăng hàm lượng các hiđrocacbon nhẹ mạch nhánh, các olefin, giảm hàm lượng các tạp chất, trước hết là các hợp chất chứa lưu huỳnh.

Xăng và nhiên liệu điezen (DO) là hai sản phẩm chính của công nghiệp chế biến dầu. Ở Việt Nam lượng xăng tiêu thụ ít hơn DO, còn ở Hoa Kỳ thì ngược lại. Chính vì vậy nhà máy lọc dầu Dung Quất dự kiến sản xuất hai triệu tấn xăng, nhưng khoảng ba triệu tấn DO.

5.6.2 Phân đoạn dầu hoả

Phân đoạn dầu hoả với nhiệt độ sôi từ 170 đến 270°C bao gồm các hiđrocacbon từ C_{10} đến C_{15}, C_{16}. Trong dầu hoả cũng có mặt hiđrocacbon với cấu trúc hỗn hợp giữa vòng thơm và vòng naphten như tetralin và đồng đẳng. Các hợp chất có chứa S, N, O cũng tăng lên.

Phân đoạn dầu hoả được dùng làm nhiên liệu cho máy bay phản lực và dầu hoả dân dụng (dầu thắp sáng hoặc đun nấu).

Yêu cầu về nhiệt trị cho nhiên liệu động cơ phản lực phải lớn hơn 10.200 kcal/kg. Các *n*-parafin cho nhiệt trị cao hơn cả. Hơn nữa, máy bay phản lực thường bay ở trên cao, tại đó có khi nhiệt độ không khí xuống tới – 50°C nên yêu cầu nhiên liệu phản lực phải không bị kết tinh ở nhiệt độ thấp. Xét về mặt này, các hiđrocacbon naphtenic tỏ ra ưu việt hơn, còn các *n*-parafin có khối lượng phân tử lớn, dễ tạo tinh thể làm tắc vòi phun và mất tính linh động, gây nguy hiểm cho máy bay. Ngoài yêu cầu về nhiệt trị, nhiên liệu còn phải cháy hoàn toàn, không được tạo cốc, tạo tàn, vì những chất này sẽ làm tắc vòi phun. Về mặt

này, hiđrocacbon thơm tạo nhiều cốc nhất. Mức độ tạo tàn và tạo cốc của các hiđrocacbon được sắp xếp như sau :

Hiđrocacbon thơm > olefin > isoparafin, naphten > *n*-parafin

Như vậy, trong thành phần dầu hoả, parafin và naphten là các cấu tử thích hợp nhất cho quá trình cháy trong động cơ phản lực. Hàm lượng của chúng nằm trong khoảng 30 – 60% parafin, 20 – 45% naphten.

5.6.3 Nhiên liệu điezen

Phân đoạn dầu điezen với nhiệt độ sôi từ 220 đến 360°C, bao gồm các hiđrocacbon từ C_{12} đến C_{20}, C_{21}.

Dầu điezen được dùng làm nhiên liệu cho động cơ điezen và nguyên liệu cho quá trình crackinh.

Đối với động cơ điezen thì tiêu chuẩn của nhiên liệu lại hoàn toàn khác hẳn : *n*-xetan $C_{16}H_{34}$ là nhiên liệu lý tưởng cho động cơ điezen, chỉ cần nén nhẹ với không khí, nó tự cháy nổ mạnh. Trong bậc thang các nhiên liệu điezen, người ta quy ước lấy *n*-xetan làm chuẩn và quy định cho nó một **chỉ số xetan** là 100. Đối với β-metylnaphtalen là một thứ nhiên liệu điezen tồi nhất, được quy định có chỉ số xetan bằng 0. Do đó, một hỗn hợp của xetan và β-metylnaphtalen sẽ có một chỉ số xetan từ 0 đến 100 tuỳ theo tỷ lệ phần trăm theo thể tích của xetan trong hỗn hợp. Dùng làm nhiên liệu điezen thì phân đoạn dầu mỏ có nhiệt độ sôi từ 230 – 290°C là đặc biệt thuận tiện. Những phân đoạn có chỉ số xetan dưới 45 là một thứ nhiên liệu điezen tồi. Để làm tăng khả năng bốc cháy của nhiên liệu người ta thêm vào dầu điezen một số hợp chất nitro hữu cơ.

Thường thì nhiên liệu điezen được lọc không kỹ như xăng, được dùng chủ yếu cho xe tải, tàu thuỷ, đầu máy xe lửa.

5.6.4 Nhiên liệu phản lực

Nhiên liệu phản lực có thể là dầu hoả thuần túy hoặc hỗn hợp của dầu hoả, xăng và dầu đốt. Sự tiêu thụ nhiên liệu phản lực tăng rất nhanh sau những năm 1950 khi chuyển từ máy bay động cơ pitông sang máy bay phản lực loại lớn. Ở Hoa Kỳ khoảng 8% dầu thô được lọc thành nhiên liệu phản lực.

5.6.5 Dầu đốt (còn gọi là dầu FO)

Dầu đốt được sản xuất chủ yếu phục vụ sưởi ấm cũng như chạy các động cơ lớn, được phân thành hai loại, loại phân đoạn nhẹ hơn dùng chủ yếu cho sưởi ấm gia đình, và loại cặn nặng hơn dùng cho động cơ tàu thuỷ, lò đốt công nghiệp và sưởi ấm các toà nhà lớn. Ở Hoa Kỳ, khoảng 30% tổng dầu thô được chế biến thành dầu đốt.

5.6.6 Dầu bôi trơn

Dầu bôi trơn được dùng bôi trơn máy móc để chạy cho êm và kéo dài tuổi thọ. Ở các nước phát triển, hơn 1% dầu thô được chuyển thành dầu bôi trơn.

5.6.7 Nhựa đường

Nhựa đường thường được sản xuất tại nhà máy lọc dầu bằng quy trình chưng cất thường hoặc chân không đi kèm với việc sử dụng hơi nước. Hầu như toàn bộ nhựa đường ở Hoa Kỳ là từ các nhà máy lọc dầu và được dùng để rải đường. Khoảng 3% dầu thô ở Hoa Kỳ được dùng để sản xuất nhựa đường.

5.6.8 Sản phẩm hóa dầu

Sản phẩm hóa dầu là các hợp chất hóa học được tách ra hoàn toàn hay một phần từ hiđrocacbon của dầu mỏ. Nguyên liệu thô của công nghiệp hóa dầu là khí thiên nhiên và các sản phẩm phụ trong crackinh và refominh. Crackinh chủ yếu cho olefin như etilen, propilen, butilen, isobutilen, còn refominh chủ yếu cho hiđrocacbon thơm như benzen, toluen, xilen. Nhu cầu về các sản phẩm phụ đó tăng nhanh sau chiến tranh thế giới lần thứ hai.

Sản phẩm hóa dầu được dùng để sản xuất hàng nghìn sản phẩm bao gồm chất dẻo, cao su tổng hợp, sợi tổng hợp, phân bón, phụ gia thực phẩm, chất nổ, thuốc nhuộm, mỹ phẩm, sơn, mực viết, các dung môi khác nhau, nhựa, dược phẩm...

5.7 Năng lượng thế giới từ dầu mỏ

Trữ lượng dầu mỏ được chứng minh của thế giới vào cuối những năm 1990 là trên một nghìn tỷ thùng, số liệu năm 2005 là 1100 tỷ thùng (một thùng chừng 150 lít) gấp khoảng 40 lần lượng dầu tiêu thụ hàng năm của thế giới. Trữ lượng dầu được tính trên cơ sở đo bề dày, diện tích và độ xốp của các mỏ dầu được biết. Kết quả thu được dầu tại chỗ ("oil-in-place"), đem nhân với hệ số thu hồi dầu với kỹ thuật được biết, ta được số liệu trên.

Bảng 5.4 Sự tiêu thụ các sản phẩm lọc dầu năm 1996 của các nước (đơn vị nghìn thùng/ngày)

Nước	Thùng/ngày	Nước	Thùng/ngày
Hoa Kỳ	18309	Mehico	1763
Nhật Bản	5876	Brazin	1718
CHND Trung Hoa	3520	Ấn Độ	1681
CHLB Đức	2911	Arập Xeut	1197
LB Nga	2619	Tây Ban Nha	1175
Hàn Quốc	2183	Iran	1119
Italia	2058	Indonexia	886
CH Pháp	1935	Australia	801
VQ Anh	1845	Đài Loan	780
Canada	1797	Hà Lan	771
		Tổng thế giới	71322

Tài liệu : International Energy Annual, 19 (VS Department of Energy, 1999)

Những năm 1950 và 1960, lượng dầu tiêu thụ của thế giới tăng khoảng 7,4% năm. Tuy nhiên, sự tăng nhanh giá dầu trong năm 1973 – 1974 và sau đó năm 1979, cộng với việc suy thoái kinh tế thế giới đầu những năm 1980 đã làm cho tốc độ gia tăng nói trên tụt xuống rất thấp, thậm chí với tốc độ âm, cho đến 1983 bắt đầu tăng trưởng trở lại, mặc dầu với tốc độ thấp hơn. Bảng 5.4 cho thấy mức độ tiêu thụ các sản phẩm lọc dầu năm 1996 của một số nước.

Nhiều ý kiến đã được đưa ra về việc liệu trong bao lâu nữa những trữ lượng mới có thể tìm ra để thay thế trữ lượng dầu đã sử dụng. Thường thì khi giá dầu tăng cao, để phản ứng lại nguồn cung thiếu hụt, ngành dầu khí càng tăng đầu tư vào hoạt động thăm dò, khai thác. Sau hơn một trăm năm tồn tại, nói chung các mỏ lớn, các mỏ ở những vùng thuận lợi, hầu như đã được phát hiện gần hết ; do đó các công ty dầu khí phải hướng vào những nơi đầy khó khăn. Đó là những tầng chứa dầu khí ở rất sâu, địa chất phức tạp hoặc những mỏ dầu khí ở dưới đáy đại dương, nước sâu hàng nghìn mét, hoặc những vùng băng giá Bắc cực, những vùng xa xôi hẻo lánh, khí hậu khắc nghiệt, thiếu vắng cơ sở hạ tầng. Tuy vậy, do sự phát triển khoa học kỹ thuật, rất nhiều công nghệ mới ra đời, làm cho những điều kiện trước đây mười năm còn là viễn tưởng thì nay đã trở thành hiện thực. Hiện tượng sáp nhập các công ty dầu khí siêu quốc gia trong những năm 2001 – 2002 vừa để tăng nguồn lực cả về tài chính, công nghệ, nhân lực, vừa để giảm cạnh tranh, giảm rủi ro và cũng để tái lập sự độc quyền của những công ty lớn. Đối với các quốc gia đang phát triển, nhằm đảm bảo nguồn cung cấp nội địa, giảm thiểu nhập khẩu dầu khí, các công ty dầu khí quốc gia được đổi mới, tăng cường. Luật dầu khí cũ được xem xét lại, tạo điều kiện thuận lợi để thu hút vốn đầu tư, đẩy mạnh hoạt động thăm dò khai thác,... Tất cả những cố gắng đó đã làm vơi bớt nỗi lo hết dầu nhanh chóng mà chưa có nguồn năng lượng khác thay thế. Tổng trữ lượng dầu khí thế giới nhìn chung tăng đều đặn, mặc dầu tốc độ tăng không còn như trước.

Bảng 5.5 Sự thay đổi trữ lượng dầu khí thế giới từ 1/1/1994 đến 1/1/2003

Năm	Dầu (triệu tấn)	Khí đốt (tỷ feet*) khối)
1994	142.732	5.016.213
1995	142.826	4.980.278
1996	143.925	4.933.742
1997	145.550	4.945.362
1998	145.649	5.086.469
1999	147.752	5.144.752
2000	145.149	5.146.207
2001	146.922	5.278.484
2002	147.300	5.451.332
1/1/2003	173.268	5.501.424

*) *foot đơn vị đo chiều dài của Vương Quốc Anh, bằng 0,3048m*

Trên bảng 5.5, ta thấy trong một thập kỷ từ 1/1/1994 đến 1/1/2003, trữ lượng dầu thô xác minh tăng được 21%, trữ lượng khí đốt tăng được 9%.

Về lượng dầu khí khai thác, trong sáu tháng đầu năm 2002 của thế giới khoảng 150 triệu thùng/ngày và hiện nay còn nhiều hơn.

Nếu cuối thế kỷ 19 và nửa đầu thế kỷ 20, Hoa Kỳ là nước có vị trí lớn nhất trong công nghiệp dầu khí, thì nay vai trò đó đã thay đổi. Trữ lượng dầu xác minh của Hoa Kỳ đến 1/1/2003 là 22,4 tỷ thùng, giảm khoảng 20% so với năm 1999 và đứng thứ 12 trên thế giới. Trữ lượng khí đốt của Hoa Kỳ hiện nay là 177 Tcf (nghìn tỷ feet khối) chiếm 3,2% trữ lượng toàn cầu, Hoa Kỳ phụ thuộc nhiều vào dầu nhập khẩu.

Vương quốc Anh một thời nổi lên trên bản đồ dầu khí thế giới nhờ những phát hiện dầu khí ở Biển Bắc vào giữa thế kỷ 20, nhưng nay nguồn này cũng cạn kiệt dần. Trong vòng mười năm tới, theo các nhà phân tích thì Anh sẽ trở thành nước nhập khẩu nhiên liệu.

Các nước đang sản xuất dầu khí ở Đông Á, Nam Á, Đông Nam Á cũng đang rơi vào viễn cảnh trên. Trung Quốc, Ấn Độ đã trở thành nước nhập khẩu dầu từ nhiều năm nay và trong tương lai không xa lắm thì một số nước Đông Nam Á (hiện đang là nước xuất khẩu dầu thô) cũng sẽ trở thành nước nhập khẩu.

Tình hình trên không có gì lạ vì dầu khí là nguồn năng lượng không tái tạo. Tuy nhiên, xét về toàn cầu thì dầu khí vẫn còn đủ cho thế giới sử dụng, ít nhất là đến giữa thế kỷ thứ 21, trước khi loài người chuyển sang một nguồn năng lượng mới. Bảng 5.6 cho thấy trữ lượng dầu thô thế giới, thống kê năm 1998. Theo tài liệu năm 2002 thì 11 thành viên của OPEC chiếm 63% trữ lượng được xác minh của thế giới, trong đó các nước Trung Cận Đông chiếm 50%. Quốc gia nắm nguồn tài nguyên dầu khí lớn nhất thế giới là Arập Xeut, với trữ lượng xác minh 37 tỷ tấn dầu thô, tức là chiếm 21% trữ lượng thế giới và hiện nay sản xuất 7.380.000 thùng/ngày. Irắc đứng ở vị trí thứ hai (112,5 tỷ thùng), tiếp theo là Cooet (94 tỷ thùng), Các Tiểu Vương quốc Arập (92,2 tỷ thùng), Iran (87,7 tỷ thùng), Venezuela (77,8 tỷ thùng), Liên bang Nga (69 tỷ thùng). Trữ lượng xác minh của các nước Đông Âu và Liên Xô cũ cũng tăng từ 58,8 tỷ thùng (năm 2002) lên 79,36 tỷ thùng (1/1/2003). Các vùng còn lại như Châu Phi, Tây Âu tăng chút ít so với năm trước, riêng Châu Á - Thái Bình Dương giảm từ 43.779 tỷ thùng (2002) xuống còn 38.712 tỷ thùng (1/1/2003).

Bảng 5.6 Trữ lượng dầu thô thế giới, 1998 (Trữ lượng của 20 nước)

Nước	Trữ lượng (triệu thùng)	Phần trăm trữ lượng thế giới
Arập Xeut	259.000	25,4
Irăc	112.500	11,0
Các Tiểu Vương quốc Arập	97.700	9,6
Cooet	94.000	9,2
Iran	93.000	9,1
Venzuela	71.000	7,0
Các nước SNG	57.000	5,6
Mehico	40.000	3,9
Libi	29.500	2,9
CHND Trung Hoa	24.000	2,4
Hoa Kỳ	22.000	2,2
Nigeria	16.786	1,6
Na Uy	10.422	1,0
Angeri	9.200	0,9
Angola	5.412	0,5
Oman	5.238	0,5
Vương quốc Anh	5.003	0,5
Vùng Trung lập *)	5.000	0,5
Indonesia	4.980	0,5
Canada	4.839	0,5
Toàn thế giới	1019.546	

*) *Arập Xeut và Cooet chia đều các sản phẩm của vùng Trung lập giữa hai nước.*

Tài liệu : American Petroleum Institute. Basic Petroleum Data Book, Vol.18, N°2, July 1998.

Đông Á và Đông Nam Á được xem là một vùng phát triển kinh tế rất năng động, do đó nhu cầu về năng lượng ngày càng lớn. Hoạt động thăm dò khai thác dầu khí ở vùng này không ngừng được đẩy mạnh, nhưng có lẽ không được thiên nhiên ưu đãi nên trữ lượng không nhiều (xem bảng 5.7).

Bảng 5.7 Trữ lượng và sản lượng dầu khí Đông Á-Úc

Nước	Trữ lượng xác minh (dầu – triệu thùng ; khí – tỷ feet khối)				Sản lượng dầu khai thác trung bình (nghìn thùng/ngày)	
	1/1/2003		1/1/2002		2002	2001
	Dầu	Khí	Dầu	Khí		
Brunei	1.350	13.800	1.350	13.800	185	180,5
Indonesia	5.000	92.500	5.000	92.500	1.120	1214,2
Malaysia	3.000	75.000	3.000	75.000	760	744,2
Myanma	50	10.000	50	10.000	10	8,0
Phillippin	152	3.772	178	3.693	14	7,1
Thái Lan	583	13.341	515.7	12.705	130	113,1
Trung Quốc	18.250	53.325	24.000	48.300	3.400	3,269
Ấn Độ	5.367	26.943	4.840	22.865	663	643,8
Australia	3.500	90.000	3.500	90.000	633	632,6
Papua N.G	240	12.230	238	12.230	46	57
New Zealand	189.7	3.086	89.5	2.03	34	34

Các mỏ dầu khí tìm thấy trên đất liền chủ yếu là ở Trung Quốc, bắc Thái Lan và Myanma, số còn lại nằm ở biển. Song song với việc tìm kiếm các mỏ ở thềm lục địa biển nông cũng như nâng cao hệ số thu hồi của các mỏ đang khai thác bằng nhiều biện pháp kỹ thuật, các nước này đang triển khai thăm dò ở các vùng nước sâu (trên 200 m nước) và bước đầu thăm dò ở nước ngoài để bổ sung nguồn dầu cần thiết.

Thông tin trong dữ liệu của IHS Energy vào giữa năm 2002 cho biết tổng trữ lượng vùng nước sâu ở Đông Á - Đông Nam Á ước tính đạt 4.598 triệu thùng dầu quy đổi (tức là cả dầu thô và khí đốt quy đổi sang dầu thô), trong đó có 1.040 thùng dầu và 20 Tcf (nghìn tỷ feet khối) khí.

Những nghiên cứu ban đầu ở vùng nước sâu bằng phương pháp địa chấn cho thấy các bồn trũng ở biển đông Trung Quốc, Đông Indonesia, Bắc Brunei và Đông Việt Nam có tiềm năng dầu – khí nhưng thiên về khí. Đó là một tín hiệu cho ngành khí thiên nhiên hóa lỏng và chế biến khí sẽ được chú ý phát triển trong khu vực ở một tương lai không xa.

Về các hoạt động chế biến dầu khí thì đặc điểm nổi bật là ngành lọc dầu chưa thấy dấu hiệu phục hồi trong lúc ngành hóa dầu lại đang phát triển, nhất là ở nhóm nước không có tài nguyên dầu khí. Nguyên nhân của tình trạng này là nhu cầu sản phẩm lọc dầu giảm sau cuộc khủng hoảng tài chính Châu Á năm 1997 – 1998 và tình trạng suy thoái kinh tế dai dẳng ở mức toàn cầu, cộng thêm với công nghệ lạc hậu không đáp ứng nhu cầu về các

sản phẩm chưng cất trung gian và sản phẩm nhẹ. Hiện nay, hàng năm tổng nhu cầu các sản phẩm hóa dầu ở khu vực Châu Á - Thái Bình Dương ước khoảng 67,5 triệu tấn. Nếu tốc độ gia tăng nhu cầu trung bình hàng năm đạt 6,1% thì nhu cầu sản phẩm hóa dầu sẽ tăng lên đến gần 90 triệu tấn vào năm 2009 – 2010. Theo nhiều nhà phân tích thị trường thì nhu cầu etilen hiện nay cao nhất, đạt 33,1 triệu tấn và có tốc độ gia tăng nhu cầu trung bình hàng năm đạt khoảng 7,1%. Như vậy, đến năm 2009, nhu cầu etilen sẽ là hơn 40 triệu tấn. Nhu cầu propilen có tốc độ gia tăng trung bình hàng năm là 5,8%, năm 2009 – 2010 sẽ là 30 triệu tấn, trong khi nhu cầu benzen sẽ tăng trung bình hàng năm 3,6% và thị trường khu vực sẽ cần 13 triệu tấn. Trung Quốc và Ấn Độ vẫn là những thị trường lớn đối với các nhà xuất khẩu sản phẩm hóa dầu khu vực.

5.8 Nhiên liệu lỏng thay thế dầu mỏ

Giai đoạn khó khăn về cung cấp dầu và dự báo bi quan trong những năm 1970 đã thúc đẩy việc tìm nguồn nhiên liệu lỏng thay thế dầu mỏ. Theo thứ tự về khả năng ứng dụng quy mô lớn thì có ba nguồn là đá nhựa, đá dầu và dầu từ than. Mặc dầu sự phát triển chưa đến được thương trường, nhưng những biến đổi về công nghệ làm cho việc sử dụng chúng có thể có khả năng thành công về mặt kinh tế. Sự đánh giá về trữ lượng "dầu không thông thường" này ước tính vào khoảng gấp 10 lần dầu thông thường.

5.8.1 Đá nhựa

Đá nhựa là một hỗn hợp đá và nhựa đường (dầu nặng). Có nhiều khả năng đá nhựa được hình thành từ đá chứa dầu, do sự bay hơi các cấu tử nhẹ hơn làm cho chúng mất tính linh động. Các mỏ đá nhựa cũng đa dạng như các mỏ dầu, được phân bố rộng trên toàn thế giới. Có hai mỏ đá nhựa lớn là mỏ Athabasca nằm ở phía Bắc Alberta, Canada và mỏ ở phía đông Venezuela. Lượng "dầu thô tổng hợp" có thể nhận được từ hai mỏ này là 700 tỉ và 200 tỉ thùng tương ứng.

Về khai thác thương mại, loại hiđrocacbon này chỉ có 2 công ty ở gần Fort McMurray, Bắc Edmonton, Alberta thực hiện. Cả hai mỏ sản xuất được khoảng 70 triệu thùng dầu/năm. Người ta sử dụng các quy trình tương tự, bao gồm việc đào đá, rửa tách nhựa khỏi đá bằng nước nóng, tách nhựa khỏi nước, crackinh nhiệt và hiđro hóa nhựa để thu được dầu thô tổng hợp.

5.8.2 Đá dầu

Đá dầu là một loại đá macnơ ở hồ mà trong lỗ xốp có chứa nhựa rắn gọi là kerogen. Khi nung nóng không có không khí, kerogen bị phân hủy tạo thành 1 khí đốt, 1 hiđrocacbon lỏng và 1 bã rắn. Hiđrocacbon lỏng có thể xử lý theo công nghệ lọc dầu thông thường để thu được nhiên liệu lỏng. Đá dầu chứa dưới 10% hiđrocacbon, vì vậy những dự án lớn khai thác đá dầu bao gồm đào mỏ, xử lý, thải ra một lượng lớn chất thải rắn.

Đá dầu được phân bố rộng khắp trên thế giới, nó đã từng được sản xuất trước khi bị công nghiệp dầu mỏ hiện đại, kinh tế hơn thay thế. Những mỏ lớn là mỏ đá dầu Green River ở Colorado, Wyoming và Utah và mỏ đá dầu Brazin. Trữ lượng khai thác tương ứng

của hai mỏ này là 2200 và 880 tỉ thùng. Hiện chưa có mỏ nào được khai thác ở quy mô thương mại. Tuy vậy, sự khai thác ở Colorado có thể hi vọng nếu giá dầu mỏ tăng rất cao.

5.8.3 Dầu từ than đá

Dầu có thể sản xuất từ than đá theo hai phương pháp dưới đây :

a) Hiđro hóa trực tiếp than đá theo quy trình Becgiuyt (Bergius)[*)]

Than đá có thể gồm các vòng cacbon đan vào nhau rất phức tạp ; trong quá trình hiđro hóa, mới đầu các vòng cacbon bị đứt ra thành từng đoạn, rồi các đoạn này lại được hiđro hóa tiếp tục thành các hiđrocacbon mạch hở và hiđrocacbon mạch vòng. Quá trình hiđro hóa được tiến hành như sau : trộn bột than đá với dầu nặng thành 1 hỗn hợp nhão (dầu nặng lấy từ nhiên liệu tổng hợp sản xuất ra ngay từ nhà máy), thêm vào hỗn hợp 5% sắt oxit và một số xúc tác hoạt động hơn như thiếc, chì... (việc thêm sắt oxit cốt là để loại hết lưu huỳnh chứa trong than, nhưng trong thực tế nó cũng đóng vai trò như một chất xúc tác). Đưa vào phản ứng một lượng hiđro vừa đủ ở 200 atm và đun nóng tới 450 đến 490°C.

Tách hỗn hợp sản phẩm bằng cách chưng cất phân đoạn và thu được xăng (đến 200°C), vazơlin (200 – 300°C) và dầu nặng (dầu này được dùng lại trong quá trình). Phân đoạn xăng gồm 74% ankan, 22% hiđrocacbon thơm, 4% olefin và có chỉ số octan từ 75 đến 80. Theo phương pháp này, từ 1,5 đến 2 tấn than thu được 1 tấn xăng.

b) Khử hóa khí than ướt theo quy trình Fisơ-Trop (Fischer-Tropsch)

Khí than ướt là một hỗn hợp của cacbon oxit và hiđro mà người ta điều chế bằng cách cho hơi nước tác dụng lên than cốc ở nhiệt độ cao :

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Việc chuyển hóa khí than ướt thành hiđrocacbon có thể xảy ra theo sơ đồ tổng quát như sau :

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$nCO + (2n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Về quá trình tiến hành thì mới đầu người ta đưa hiđro vào khí than ướt cho đến khi tỉ lệ thể tích H_2/CO đạt xấp xỉ 2/1 và để loại hết lưu huỳnh, hỗn hợp khí được cho đi qua sắt oxit, rồi qua xúc tác coban ở 200°C. Có thể phản ứng chạy qua trạng thái trung gian là coban cacbua Co_2C, coban cacbua được phân huỷ bởi hiđro để tạo thành các gốc metylen rồi các gốc này lại polime hóa thành *n*-ankan và *n*-anken. Từ 1 m^3 khí có thể điều chế được 130 – 140 g hiđrocacbon (hiệu suất lý thuyết là 209 g) ; phần lớn hiđrocacbon này có điểm sôi của xăng. Tuy nhiên, do các hiđrocacbon có cấu tạo thẳng chiếm ưu thế nên chỉ số octan chỉ vào khoảng 40, do đó cần phải tiến hành refominh tiếp theo và thêm phụ gia

---

[*)] *Becgiuyt F. (Friedrich Karl Rudolph Bergius ; 1884-1949), nhà hóa học Đức, đã nghiên cứu và triển khai phương pháp sản xuất dầu từ than đá bằng cách cho hiđro tác dụng với than ở nhiệt độ và áp suất cao. Sản phẩm có thể dùng để sản xuất xăng, hắc ín và dầu nhẹ có nhiệt độ sôi thấp. Giải thưởng Noben hóa học (năm 1931 ; cùng với nhà hóa học công nghiệp Đức Karl Bosch).*

chống nổ sớm. Phân đoạn có điểm sôi cao hơn có chỉ số xetan 85, nó là một thứ nhiên liệu điezen tốt. Cùng với các hiđrocacbon, trong quy trình cũng tạo thành một lượng rõ rệt các hợp chất chứa oxi, thí dụ các ancol mạch hở, các anđehit và xeton.

Năm 1944, Đức đã sản xuất 4.600.000 tấn hiđrocacbon theo phương pháp Becgiuyt và 1.350.000 tấn hiđrocacbon theo phương pháp Fisơ-Trop. Các quy trình này là quan trọng đối với nước Đức trong chiến tranh thế giới lần thứ hai, nhưng nó không cạnh tranh thương mại được với dầu mỏ thông thường hoặc với dầu từ đá nhựa và đá dầu.

Cộng hòa Nam Phi thời kỳ theo chủ nghĩa Apacthai đã sản xuất khoảng 40 triệu thùng/năm xăng và dầu điezen theo quy trình Fisơ-Trop, dựa theo phương pháp của Đức trong chiến tranh thế giới lần thứ hai, được hiện đại hóa. Dầu sản xuất ra đắt hơn dầu mỏ thông thường, nhưng chính phủ đã trợ cấp cho sản xuất vì lí do an ninh quốc gia. Nhờ có nhiên liệu tổng hợp từ than đá, Nam Phi đã sống sót qua thời kì bị thế giới tẩy chay và cấm vận.

5.9 Sự phát triển của công nghiệp dầu mỏ thế giới

Trung Đông là một trong những nơi có nền văn minh sớm nhất, đã từng biết sử dụng bitum atphan trên mặt đất. Những di chỉ khai quật được ở Mesopotami (Irăc) mô tả cách sử dụng atphan và dầu cách đây 4000 năm trước công nguyên.

Plutarch đã viết rằng, Alexander Đại Đế khi tới gần Kirkuk (nay ở Irăc) khoảng năm 331 trước công nguyên đã rất ấn tượng bởi ánh sáng phát ra từ ngọn lửa liên tục từ dưới đất, có lẽ đó là khí thiên nhiên cháy. Ở Ai Cập atphan được dùng để ướp xác chết và nhiều mục đích khác. Cicero, nhà hùng biện La Mã đã từng dùng đèn dầu thô. Hiện tượng rò rỉ dầu và khí ở Bacu và bán đảo Apsheron ở vùng biển Caspi đã được mô tả bởi nhà thám hiểm Marco Polo ở thế kỷ 13.

Năm 1542, Juan Rodriguez, một thủy thủ Tây Ban Nha đã viết về sự có mặt của dầu mỏ ở gần Santa Barbara, California. Những người sống sót trong cuộc thám hiểm De Soto đã dùng cặn dầu từ lỗ rò rỉ ở Nacogdoches, Texas, để sửa chữa con thuyền của mình năm 1543.

Sự phát minh ra đèn dầu hỏa năm 1854 đã đưa đến sự thành lập công ty dầu đầu tiên của Hoa Kỳ, công ty Pensylvania Rock Oil ở New Haven, Conn., ngày 30-12-1854.

Công nghiệp dầu mỏ hiện đại được xem là khai trương ngày 27-8-1859 khi Edwin L. Drake phát hiện ra dầu ở độ sâu 21 m ở Titusville, Pa., (Hoa Kỳ). Đó là giếng dầu đầu tiên được khoan với mục đích thương mại. Ở Châu Âu, công nghiệp dầu mỏ được bắt đầu ở Rumani năm 1857 và Rumani là nước sản xuất dầu từ đó đến nay.

5.10 Các vấn đề về môi trường liên quan đến dầu khí

Sự tràn dầu thô và các sản phẩm chế biến dầu như xăng, cũng như việc thải ra dầu bôi trơn đã sử dụng và rác dầu gây ảnh hưởng xấu đến môi trường. Vì vậy, những cố gắng lớn đang được thực hiện nhằm làm giảm mức độ thải dầu, đặc biệt ở những vùng nước có

nhiều tầu thuyền. Phần lớn dầu tràn do hỏng thiết bị và sai lầm của con người, đặc biệt trong quá trình vận chuyển dầu giữa tàu và bờ.

5.10.1 Sự cố tràn dầu và công nghệ xử lý

a) Sự cố tràn dầu

Hàng năm trung bình có 14 triệu gallon*) dầu từ hơn 10.000 sự cố tràn dầu vào nước sạch và nước mặn. Lượng dầu tràn thay đổi từ vài triệu gallon, khi tàu dầu gặp tai nạn, hoặc hiếm hơn khi dàn khoan bị nổ tung, cho đến những sự cố thất thoát dầu nhỏ xảy ra hàng ngày. Những nguồn thải không phát hiện được cũng góp phần đáng kể.

Hậu quả của tràn dầu thay đổi từ những thiệt hại nhỏ cho đến sự hủy hoại môi trường sinh thái. Hơn nữa, việc sử dụng bờ biển, bến tàu của con người cũng bị giảm xuống hoặc ngừng hẳn cho đến khi việc làm sạch hoàn thành. Dầu tràn ảnh hưởng xấu đến thiên nhiên và con người nên phải được làm sạch bởi con người, bởi vì sự làm sạch tự nhiên (bằng sinh hóa và quang hóa) xảy ra tương đối chậm.

Có ba bước trong việc làm sạch dầu nổi : Thứ nhất, phải khoanh lại bằng rào nổi và sau đó hớt dầu lên. Thứ hai, phải cho chất hấp phụ vào dầu nổi để dầu hấp phụ lên chất hấp phụ để dễ dàng kiểm soát và tách ra. Thứ ba, có thể dùng các chất phân tán (thí dụ chất tẩy rửa lỏng). Khi các phương pháp vật lý tỏ ra không hiệu quả, vì dầu có khuynh hướng loang ra trên mặt nước, thì việc dùng các chất phân tán rất có lợi thế, vì nó làm cho dầu không loang đến tận bờ gây ra thiệt hại còn lớn hơn nhiều.

b) Làm sạch bằng cách vớt dầu

Việc vớt dầu có thể có kết quả khi lượng dầu tràn nhỏ, được khoanh lại tốt và mặt nước tương đối yên. Việc vớt có thể thực hiện theo phương pháp tĩnh hoặc di động và dựa trên các cách sau đây :

Sử dụng các hệ thống chân không, thí dụ xe tải hút chân không đậu trên bờ để hút dầu tràn. Cách này có hiệu quả nếu lớp dầu dày và ở gần bờ.

Giữa lớp dầu nổi và giếng thu gom có một đập chắn. Độ cao của đập chắn phải điều chỉnh cho ngang lớp phân cách dầu/nước. Như vậy lớp dầu sẽ chảy qua đập vào giếng thu gom ngày càng dâng lên, và người ta hút dầu từ đó vào bể chứa. Phương pháp này có hiệu quả nếu sóng yên.

Người ta cũng chế tạo ra các thuyền có cấu trúc đặc biệt để vớt dầu tràn.

c) Làm sạch bằng chất hấp phụ

Việc dùng chất hấp phụ không bị ảnh hưởng xấu bởi sóng to và dòng chảy mạnh. Thực vậy, năng lượng xáo trộn của sóng làm cho sự hấp phụ dầu xảy ra tốt hơn, nên phương pháp hấp phụ rất có ích trong điều kiện thời tiết khắc nghiệt. Chất hấp phụ hạn chế

---

*) *Gallon, đơn vị đo lường chất lỏng, bằng 4,546 lít ở Anh, 3,785 lít ở Mỹ.*
Barrel, thùng, đơn vị đo dung tích chất lỏng, chừng 150 lít.

sự loang ra của dầu, hỗn hợp dầu và chất hấp phụ nổi trên mặt nước dễ dàng kiểm soát và khoanh lại dễ hơn so với lớp dầu một mình. Chất hấp phụ được sử dụng trong hầu hết các sự cố tràn dầu lớn. Nhược điểm chính của phương pháp này là chất hấp phụ sau khi dùng trở thành một bã thải phải tốn công xử lý.

Chất hấp phụ dầu thường được chế tạo từ ba nguồn : vô cơ, thực vật, và tổng hợp. Một số chất vô cơ đã được thử để hút dầu, bao gồm perlite, talc và vermiculite. Các chất hấp phụ có nguồn gốc thực vật bao gồm rơm, mùn cưa, vỏ cây, than bùn, lõi ngô. Vật liệu tổng hợp bao gồm : poliuretan, polistiren, polieste và ure fomanđehit, thường ở dạng bọt, vỏ bào hoặc mảnh mềm.

d) Sử dụng hóa chất

Chất phân tán (chất hoạt động bề mặt) làm giảm sức căng bề mặt giữa dầu và nước, làm cho lớp dầu bị phân tán thành các hạt nhỏ. Dưới tác dụng của năng lượng sóng biển các hạt dầu nhỏ dễ trộn với nước theo chiều sâu và khó trở lại trên bề mặt. Dầu rất dễ bị phân hủy sinh học.

Những chất phân tán tương đối không độc cũng đã được sử dụng, chúng có thể được phun xuống lớp dầu nổi từ tàu, máy bay. Phương pháp phun này có thể được sử dụng khi dầu nổi trên mặt nước quá đông cứng để có thể xử lý bằng cơ học như hớt hoặc dùng chất hấp phụ, nhưng không đông cứng đến mức mà năng lượng gió bão có thể làm phân tán được dầu.

Trước khi sử dụng các chất phân tán trong bất kỳ sự cố tràn dầu nào cần phải được sự cho phép của cục Bảo vệ Môi trường. Sự cần thiết phải được phép này phản ánh mối lo ngại về hậu quả có thể xảy ra khi dầu được trộn chìm xuống sâu dưới mặt nước.

5.10.2 Các vấn đề của rác dầu

Một nguồn dầu khác được thải vào nước của các quốc gia là sự thải ra của dầu bôi trơn đã sử dụng và các dầu thải khác. Chỉ 10% dầu thải được chế biến lại. Một phần trong số dầu thải được pha vào dầu đốt. Trước đây, phần lớn dầu thải được dùng để khử bụi trên những con đường nhiều bụi. Một phần lớn dầu thải được đổ ra đất hoặc các nguồn nước mà không đảm bảo rằng nó không gây ô nhiễm cho đất và nước bề mặt. Sự vứt bỏ không được kiểm soát bất kì loại dầu nào cũng gây thiệt hại cho môi trường. Đặc biệt dầu thải hộp số động cơ có khả năng đe dọa nguồn sống vì nó chứa kim loại nặng, độc như chì và các sản phẩm đốt cháy có thể gây ung thư.

5.11 Khí thiên nhiên

Khí thiên nhiên được tìm thấy nhiều nơi trên thế giới trong các mỏ dưới đất hoặc dưới nước ở ngoài khơi, một mình hoặc lẫn với dầu thô. Khí thiên nhiên được phân loại như sau :

Khí thiên nhiên, là khí chứa trong các mỏ riêng biệt. Thành phần chủ yếu là khí metan, từ 85 – 95%, còn lại là các đồng đẳng của metan như etan, propan và rất ít butan.

Khí đồng hành hay khí mỏ dầu, là khí lẫn trong dầu mỏ, được hình thành cùng với dầu, metan chỉ ít hơn trong khí thiên nhiên nhưng vẫn là thành phần chủ yếu, ngoài ra còn có các khí nặng như propan, butan, pentan,...

Khí ngưng tụ, là dạng trung gian giữa dầu mỏ và khí, bao gồm các hiđrocacbon như propan, butan và một số hiđrocacbon lỏng khác như pentan, hexan, kể cả hiđrocacbon naphtenic và hiđrocacbon thơm đơn giản. Ở điều kiện bình thường khí ngưng tụ là chất lỏng. Khí ngưng tụ là nguyên liệu để sản xuất khí hóa lỏng và sử dụng trong tổng hợp hóa dầu.

5.11.1 Thành phần

Thành phần khí thiên nhiên thay đổi tùy theo mỏ. Thành phần chủ yếu là metan. Các cấu tử khác bao gồm các hiđrocacbon no nặng hơn như propan, butan ; các xicloankan như xiclohexan và metylxiclohexan ; các hiđrocacbon thơm như benzen, toluen ; cacbon đioxit ; hiđro sunfua ; nước ; và các khí nguyên tố bao gồm heli, agon và nitơ. Các khí nguyên tố này không duy trì sự cháy, do đó khi có mặt nó làm giảm nhiệt trị của khí. Mặc dầu heli có hàm lượng rất thấp nhưng khí thiên nhiên là nguồn thương mại duy nhất của nguyên tố heli.

Cacbon đioxit, CO_2 thường gặp trong khí thiên nhiên. Tuy với hàm lượng nhỏ nhưng vì không cháy nên nó được tách ra ngay từ đầu giếng bằng hấp thụ hóa học.

Hiđro sunfua, H_2S, là một cấu tử của khí thiên nhiên trong nhiều mỏ. Khí có chứa hiđro sunfua được gọi là "khí chua" (sour gas), còn khí không chứa hiđro sunfua là "khí ngọt" (sweet gas). Nồng độ hiđro sunfua trong khí thiên nhiên thường thay đổi, từ lượng vừa đủ nhận biết được cho đến hơn 0,3% (3.000 ppm). Những dẫn xuất lưu huỳnh khác thường không có mặt, hoặc nếu có cũng chỉ là lượng vết. Như vậy, quá trình loại bỏ lưu huỳnh phải rất chính xác bởi vì khí thiên nhiên chỉ chứa một lượng nhỏ hiđro sunfua ; đa phần người tiêu dùng khí thiên nhiên đòi hỏi lượng hiđro sunfua phải ít hơn 4 ppm trong khí. Khí hiđro sunfua độc và gây ăn mòn thiết bị bằng kim loại, do đó được tách khỏi khí thiên nhiên bằng hấp thụ hóa học. Một lượng đáng kể sản phẩm phụ là lưu huỳnh nguyên tố được tách ra từ H_2S trong khí thiên nhiên.

Nước, dạng hơi hoặc lỏng luôn có mặt trong các mỏ khí thiên nhiên. Khi có mặt nước lỏng, khí thiên nhiên tạo thành chất rắn gọi là hiđrat giống nước đá. Thí dụ metan và nước tạo thành hiđrat ở 15,6°C (60°F) và áp suất 140 kg/cm^2. Chừng 4 phân tử nước kết hợp với một phân tử metan để tạo thành metan hiđrat. Nước gây ăn mòn đường ống, hiđrat gây tắc nghẽn đường ống.

Một khí ngọt điển hình chứa 82% metan, 4% etan, 3% propan, 2% hexan, 5% heptan và các hiđrocacbon nặng hơn. Một khí chua điển hình chứa 52% metan, 8% etan, 11% propan, 10% butan, 5% pentan, 3% hexan, 2% heptan, các hiđrocacbon nặng hơn và 9% hiđro sunfua.

5.11.2 Xử lý khí

Phần lớn khí thiên nhiên đòi hỏi phải xử lý trước khi đưa vào đường ống. Việc xử lý có thể bao gồm : loại nước, các hiđrocacbon cao, cacbon đioxit và hiđro sunfua.

Các thùng tách được dùng để tách nước lỏng và hiđrocacbon lỏng ra khỏi khí thiên nhiên (hiđrocacbon lỏng được dùng làm xăng loại tốt). Hiđrocacbon cao cũng có thể được tách bằng hấp thụ dầu, quá trình trong đó khí được sục qua dầu để hòa tan hiđrocacbon, hiđrocacbon được thu hồi bằng cách đốt nóng dầu. Hiđrocacbon cũng có thể tách ra khỏi khí bằng cách cho hấp phụ lên chất rắn.

Khi đốt cháy, hiđro sunfua chuyển thành sunfua đioxit

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2SO_2$$

Sunfua đioxit độc và ăn mòn thiết bị. Hiđro sunfua và những hợp chất lưu huỳnh khác còn có thể gây nhiễm độc chất xúc tác của quá trình lọc dầu.

Cacbon đioxit và hiđro sunfua là các khí axit được tách ra bằng cách hấp thụ trong dung dịch kiềm, thí dụ dung dịch nước monoetanolamin.

Hơi nước cần được tách ra khỏi khí thiên nhiên để đề phòng sự ngưng tụ và ăn mòn đường ống. Hơi nước có thể hấp thụ bởi etylenglicol hoặc hấp phụ trên chất làm khô canxi clorua. Nhiều khí thiên nhiên sau đó được chưng cất ở nhiệt độ rất thấp để thu hồi các thành phần quý như heli, etan và propan và để tách nitơ không cháy.

5.11.3 Tính chất

Khí thiên nhiên sau khi làm sạch là khí không màu, không mùi. Thường người ta cho thêm vào khí thiên nhiên một hợp chất lưu huỳnh có mùi khó chịu là mecaptan. Việc đưa thêm mecaptan vào khí thiên nhiên là để giúp phát hiện nhanh chóng sự rò rỉ một lượng khí nhỏ trước khi hình thành hỗn hợp nổ với không khí. Tỷ khối của khí thiên nhiên điển hình so với không khí ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất là 0,6.

5.11.4 Giới hạn nổ

Giới hạn nổ của hỗn hợp một khí với không khí là một đặc trưng quan trọng cho tính hiệu quả và sự an toàn. Một số hỗn hợp rất dễ nổ, một số khác lại không. Có giới hạn trên và giới hạn dưới của sự nổ được biểu thị bằng phần trăm thể tích của khí nhiên liệu trong không khí. Thí dụ hỗn hợp metan và không khí sẽ nổ nếu nồng độ metan nằm trong giới hạn từ 5% đến 15%.

5.11.5 Trữ lượng khí toàn thế giới

Trữ lượng khí được chứng minh của thế giới đầu những năm 1970 là hơn 42.10^{12} m^3. Các nước có trữ lượng khí lớn nhất (theo thứ tự) là Liên Xô (SNG hiện nay) với $12,5.10^{12}$ m^3 ; Hoa Kỳ : $8,7.10^{12}$ m^3 ; Algeria : $4,2.10^{12}$ m^3 ; Iran : $3,3.10^{12}$ m^3 ; Hà Lan : $2,4.10^{12}$ m^3 ; Canađa : $1,4.10^{12}$ m^3 ; Cooet : $1,2.10^{12}m^3$; Arập Xeut : 1.10^{12} m^3 ; Venezuela : 960 tỷ m^3 và Vương Quốc Anh : 750 tỷ m^3. Khí của Trung Quốc không có số liệu.

Với những phát hiện trong khoảng 1950 – 1970, Liên Xô trước đây trở thành nguồn dữ trữ khí lớn nhất thế giới.

5.11.6 Ứng dụng

Khí thiên nhiên được dùng để tạo ra nhiệt và ánh sáng và là nguyên liệu để sản xuất ra hóa chất. Với tư cách nhiên liệu, khí thiên nhiên được dùng để sưởi ấm, đốt lò, cung cấp nước nóng, điều hòa không khí, sấy quần áo, máy lạnh, đốt rác. Hiện nay khí thiên nhiên cung cấp trên 20% tổng nhu cầu năng lượng của thế giới và việc sử dụng nó đang gia tăng. Ở Hoa Kỳ, 1/3 tổng năng lượng được cung cấp từ khí thiên nhiên. Ở Việt Nam, điện do các nhà máy chạy bằng khí thiên nhiên ở Bà Rịa - Vũng Tàu đã chiếm gần 40% sản lượng điện cả nước.

Các hóa chất được sản xuất từ khí thiên nhiên bao gồm chất chống đông, chất tẩy rửa, phân bón, chất diệt cỏ, thuốc trừ sâu, chất dẻo, dung môi và sợi tổng hợp. Muội than, axetilen và etilen cũng được sản xuất từ khí thiên nhiên. Không khí và khí thiên nhiên được dùng sản xuất amoniac, ure, axit nitric và metanol. Dưới đây dẫn ra một vài thí dụ :

a) Tổng hợp amoniac

Amoniac là nguyên liệu để tổng hợp phân đạm [NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_3$,...]. Bước đầu là sự chuyển hóa metan thành khí tổng hợp :

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Sau khi loại bỏ CO_2 là đến giai đoạn tổng hợp amoniac :

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 3NH_3 + Q$$

Xúc tác cho phản ứng này là các oxit như : Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Al_2O_3, CrO_3, TiO_2, v.v... Hiện nay trong công nghiệp sử dụng xúc tác Fe_3O_4 có thêm Al_2O_3. Phản ứng tiến hành ở 500°C và áp suất cao.

b) Tổng hợp metanol

Metanol có thể được tổng hợp bằng cách oxi hóa không hoàn toàn metan. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do :

$$CH_4 \longrightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \longrightarrow CH_3OO^{\bullet}$$

$$CH_3OO^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + CH_3^{\bullet}$$

$$CH_3OOH \longrightarrow HCHO + H_2O$$

$$CH_3OO^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3O^{\bullet}$$

$$CH_3O^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3^{\bullet} \quad \text{v.v...}$$

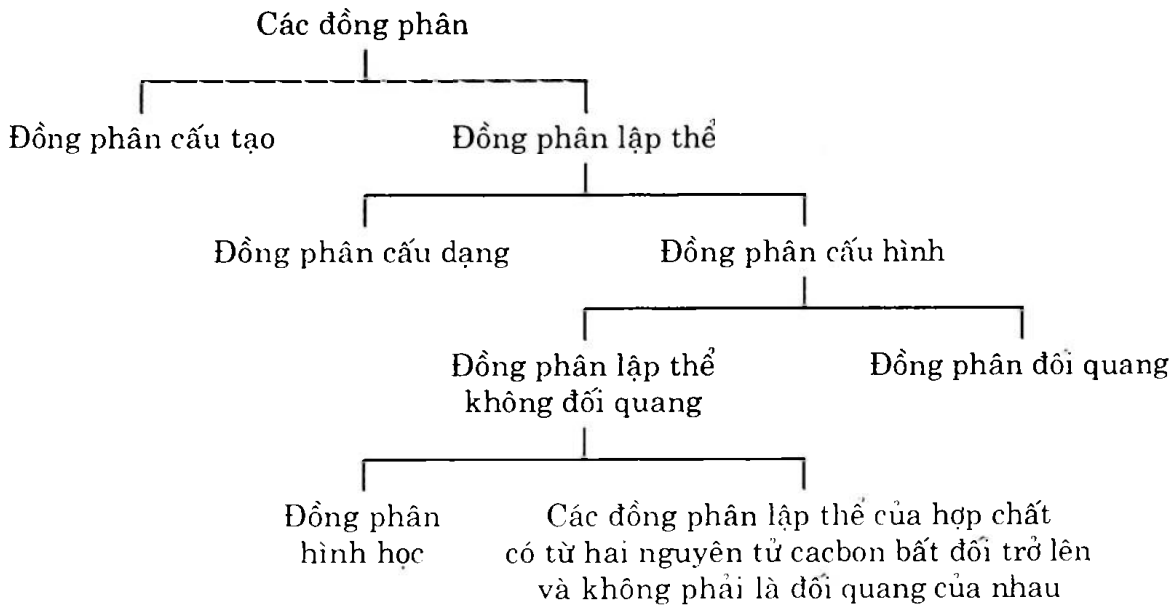
Chương 6
HÓA HỌC LẬP THỂ

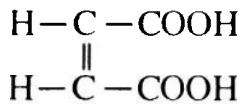
Hóa học lập thể là môn học về cấu trúc không gian ba chiều của phân tử. Không ai có thể hiểu được hóa học hữu cơ, hóa sinh hoặc sinh học mà lại không dùng hóa học lập thể. Các hệ sinh học có tính chọn lọc tinh vi và chúng thường phân biệt các phân tử khác nhau về hóa học lập thể.

Như đã biết, các đồng phân được chia thành hai nhóm lớn : đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể. Đồng phân cấu tạo là những chất có cùng một công thức phân tử nhưng có cấu tạo (tức là thứ tự sắp xếp của các nguyên tử trong phân tử) khác nhau. Các đồng phân lập thể có cùng thứ tự sắp xếp các nguyên tử trong phân tử (tức là có cùng cấu tạo) nhưng khác nhau về sự phân bố không gian của các nguyên tử (x. sơ đồ 6.1).

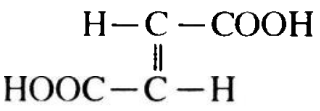
Những khác nhau về phân bố không gian của các nguyên tử tưởng chừng như không quan trọng, nhưng trong thực tế các đồng phân lập thể thường khác nhau rõ rệt về tính chất vật lý, tính chất hóa học và cả tính chất sinh học nữa. Chẳng hạn như, các đồng phân *cis* và *trans* của axit butenđioic thuộc loại đồng phân hình học (một kiểu đồng phân lập thể). Hai hợp chất có cùng công thức HOOC – CH = CH – COOH, nhưng chúng khác nhau về sự phân bố của các nguyên tử trong không gian. Đồng phân *cis* là *axit maleic*, và đồng phân *trans* là *axit fumaric*. Axit fumaric là chất trung gian trao đổi chất thiết yếu trong cả giới thực vật và động vật, nhưng axit maleic thì độc và gây kích thích các mô.

Sơ đồ 6.1 Sơ đồ phân loại các đồng phân lập thể



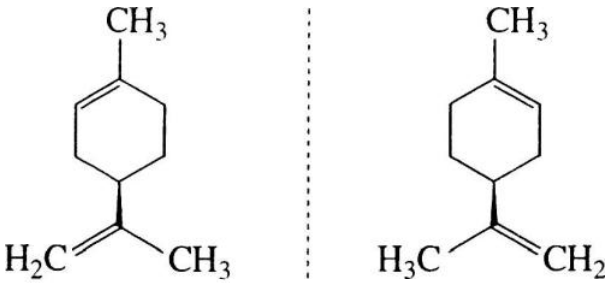


Axit maleic
(đồng phân *cis*)
t_{nc} 138°C



Axit fumaric
(đồng phân *trans*)
t_{nc} 287°C

Ta cũng có thể dẫn ra trường hợp các đối quang của limonen (thuộc loại đồng phân quang học), cả hai đồng phân đều có trong thiên nhiên nhưng có mùi khác nhau, đối quang (*S*) - limonen có mùi chanh, trong khi đó đồng phân (*R*) - limonen có mùi cam :



(*R*) - limonen

(*S*) - limonen

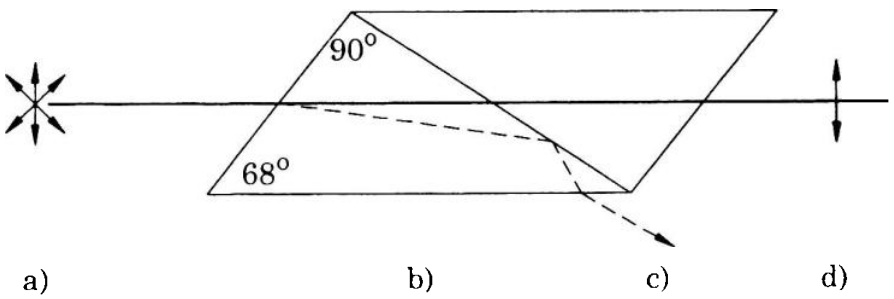
Việc phát minh môn hóa học lập thể là một trong những tiến bộ quan trọng nhất trong lý thuyết cấu tạo của hóa học hữu cơ. Hóa học lập thể giải thích vì sao tồn tại nhiều kiểu đồng phân khác nhau.

Về đồng phân hình học đã được đề cập đến ở chương 3 (mục anken), do đó nhiệm vụ chủ yếu của chương này là trình bày về đồng phân quang học và làm quen với các nguyên tắc của hóa học lập thể, các thuật ngữ và ký hiệu.

6.1 Đồng phân quang học

6.1.1 Ánh sáng phân cực phẳng và hiện tượng quang hoạt

Ánh sáng tự nhiên (ánh sáng thường) gồm nhiều sóng điện từ, có vectơ điện hướng theo tất cả các hướng trong không gian và thẳng góc với phương truyền. Dùng một lăng kính Nicon ta có thể tạo được ánh sáng chỉ dao động theo một mặt phẳng xác định, gọi là **ánh sáng phân cực phẳng** (x. hình 6.1).



Hình 6.1 a) Ánh sáng thường ; b) Lăng kính Nicon phân cực ;
c) Ánh sáng bị khúc xạ ; d) Ánh sáng phân cực phẳng

Hiện nay, trong công nghiệp xúc tác được sử dụng là V_2O_5, với nguyên liệu là hệ $CH_4 - O_2 - NO$; ở điều kiện nhiệt độ 883 K*) ; áp suất từ 20 đến 100 atm. Khi không có mặt NO độ chuyển hóa của metan chỉ đạt 1% ở 966 K, nhưng nếu sử dụng một lượng rất nhỏ NO (0,5%), độ chuyển hóa của metan đã đạt 10% ở 808K, còn độ chọn lọc của metanol đạt cực đại khoảng 24%, fomanđehit đạt 45%.

Như vậy, oxi hóa trực tiếp metan có thể thu được sản phẩm là metanol và fomanđehit. Việc sử dụng NO_x như là chất khơi mào hoặc chất oxi hóa cho phản ứng đã đem lại hiệu quả rõ rệt.

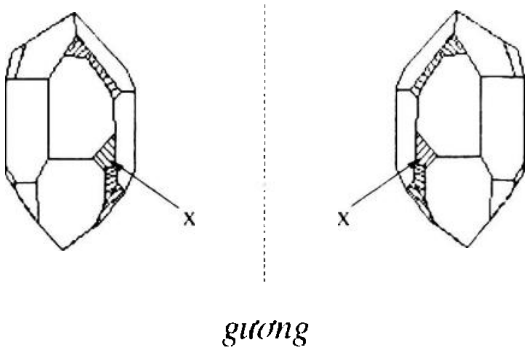
5.12 Về tiềm năng và sản xuất dầu khí của Việt Nam

Tiềm năng dầu khí của Việt Nam hiện đang được đánh giá qua hoạt động tìm kiếm thăm dò của PetroVietnam hợp tác với các công ty dầu khí nước ngoài. Theo đánh giá của PetroVietnam trữ lượng dầu và khí của Việt Nam khoảng 3 tỷ tấn (nếu tính bằng thùng thì nhân với 7) trong đó khoảng 1/2 là khí. Để có được số liệu trữ lượng xác minh cần phải tiếp tục tiến hành công tác tìm kiếm, thăm dò. Từ 1986 đến nay Việt Nam đã khai thác xấp xỉ 200 triệu tấn dầu và 25 tỷ m^3 khí. Các mỏ dầu và khí đang khai thác là Bạch Hổ (dầu và khí đồng hành), Rạng Đông (dầu và khí đồng hành), Hồng Ngọc (dầu và khí đồng hành), Sư tử đen (dầu và khí đồng hành) tại vùng trũng Cửu Long ; Đại Hùng (dầu) ; Lan Đỏ và Lan Tây (khí thiên nhiên) ở vùng trũng Nam Côn Sơn ; Bunga Kekwa và Cái Nước (dầu và khí thiên nhiên) ở vùng giáp ranh giữa Việt Nam và Malaysia. Sắp tới một số mỏ mới sẽ đi vào hoạt động, trong đó có các mỏ khí ở vùng giáp ranh giữa Việt Nam và Thái Lan. Hiện đã có hai đường ống dẫn khí vào vùng Bà Rịa-Vũng Tàu : đường ống Bạch Hổ và đường ống Nam Côn Sơn.

---

*) *Có nhiều thang nhiệt độ (TNĐ) khác nhau : TNĐ nhiệt động học hay TNĐ tuyệt đối (thang Kenvin (W.T. Kelvin), đơn vị K), thang Xenxiut (A. Celcius, đơn vị °C), thang Reomua (R.A.F. Réaumur, đơn vị °R), thang Farenhai (G.D. Farenheit, đơn vị là °F). Nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở áp suất 1 atm và nhiệt độ 0°C : 273,15 K ; 32°F ; 0°R. Nhiệt độ sôi của nước ở áp suất 1 atm là 100°C ; 373,15 K ; 212°F ; 80°R. Tương quan về giá trị giữa các đơn vị nhiệt độ là 1°C = 1 K = 1,8°F = 0,8°R. Thông dụng hơn cả là thang Xenxiut và thang Kenvin.*

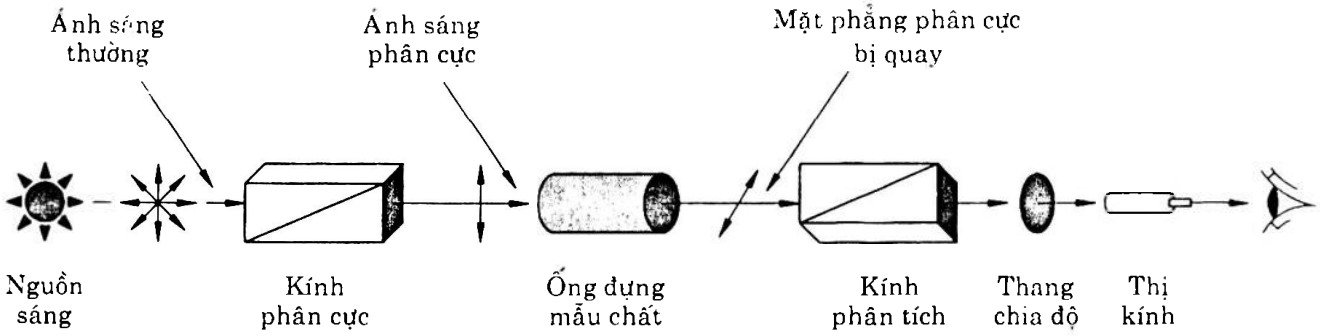
Khi nghiên cứu sự tương tác của ánh sáng phân cực phẳng với các chất, nhà vật lý học Pháp Bio (Biot, 1813) đã phát hiện thấy trong thiên nhiên tồn tại hai dạng tinh thể thạch anh : một dạng làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực phẳng sang phải và dạng kia làm quay sang trái. Một số hợp chất khác cũng có đặc tính tương tự : thủy ngân sunfua, kẽm sunfat, hiđrazin sunfat và một số hợp chất khác nữa. Ở các hợp chất này, tính chất làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực phẳng gắn liền với cấu trúc tinh thể, nghĩa là mất đi khi ta hòa tan hoặc làm nóng chảy các tinh thể đó. Các khảo sát tiếp theo đã cho thấy hai dạng tinh thể này đối với nhau như vật và ảnh của nó trong gương (x. hình 6.2).



Hình 6.2 Hai dạng tinh thể thạch anh

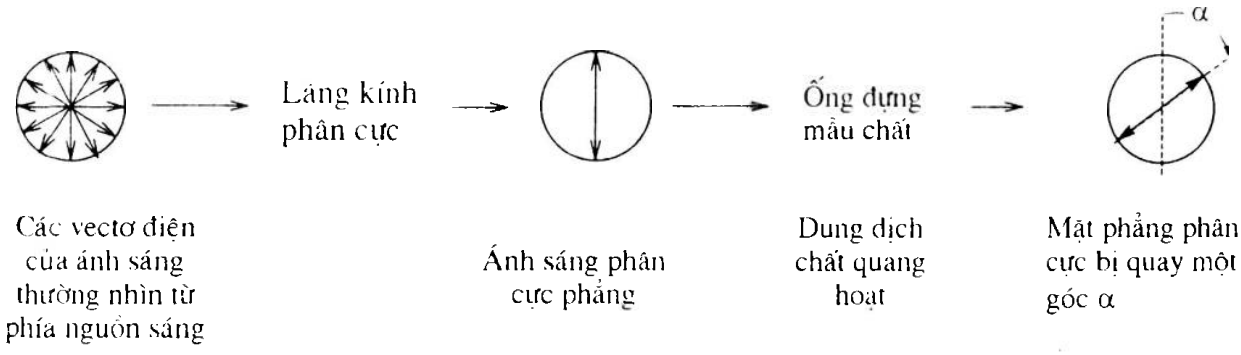
Năm 1815, Bio lại phát hiện được rằng một số hợp chất hữu cơ (đường, campho, axit tactric, v.v...) cũng làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực phẳng, và khi ở trạng thái lỏng hoặc trong dung dịch chúng vẫn giữ được tính chất này. Do đó ở các hợp chất này, tính chất làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực phẳng không phải do cấu trúc tinh thể, mà là ở cấu trúc của những phân tử riêng biệt. Như vậy, tính chất làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực phẳng là **tính quang hoạt** và chất tương ứng là **chất quang hoạt**.

Để đo góc quay mặt phẳng dao động của ánh sáng phân cực phẳng, người ta sử dụng một phân cực kế.



Hình 6.3 Sơ đồ cấu tạo của một phân cực kế

Phân cực kế (hình 6.3) gồm nguồn sáng, một lăng kính Nicon cố định dùng làm kính phân cực để chuyển ánh sáng tự nhiên dọi vào nó thành ánh sáng phân cực phẳng. Lăng kính Nicon thứ hai dùng làm kính phân tích, lăng kính này quay được, góc quay α có thể đọc trên thang chia độ. Giữa kính phân cực và kính phân tích đặt ống đựng mẫu chất khảo sát ở dạng lỏng tinh khiết hoặc dung dịch. Ánh sáng phân cực phẳng sau khi đi qua mẫu chất thì bị quay mặt phẳng dao động một góc α, nếu ta quay lăng kính phân tích lại một góc bằng đúng góc α này, thì cường độ của ánh sáng đi qua là tối đa. Đọc trên thang chia độ ta có thể biết được mặt phẳng dao động của ánh sáng phân cực phẳng đã bị quay đi một góc là bao nhiêu dưới ảnh hưởng của chất khảo sát (hình 6.4).



Hình 6.4 Sơ đồ biểu diễn sự quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực

Đối với mỗi chất quang hoạt, người ta thường dùng đại lượng $[\alpha]_{\lambda}^{t}$ để chỉ độ quay cực riêng.

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{100\alpha}{lc}$$

α là góc đọc được trên máy (tính bằng độ)

t - nhiệt độ khi đo (^{o}C)

λ - độ dài sóng ánh sáng vàng D của đèn natri với $\lambda = 589$ nm ; đôi khi người ta dùng ánh sáng lục của đèn thủy ngân với $\lambda = 546$ nm

l - chiều dài của ống đựng mẫu chất (dm)

c - nồng độ của chất khảo sát (số g chất trong 100 ml dung dịch)

Góc quay của một chất quang hoạt phụ thuộc vào độ dài sóng của ánh sáng phân cực, chiều dài của ống đựng mẫu chất, nhiệt độ khi đo và đối với các dung dịch còn phụ thuộc vào bản chất của dung môi và nồng độ nữa.

Độ quay cực riêng của chất quang hoạt là tính chất vật lý đặc trưng của hợp chất đó, tương tự như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy. Các chất quang hoạt khác nhau có độ quay cực riêng rất khác nhau. Thí dụ trong etanol, cholesterol có $[\alpha]_{D}^{20} = -3,15^{o}$, nicotin có $[\alpha]_{D}^{20} = +163,2^{o}$. Đường mía trong nước có $[\alpha]_{D}^{20} = +66,4^{o}$.

Dưới đây là thí dụ về cách tính độ quay cực riêng theo công thức nêu trên của dung dịch (100 ml) 16,5 g campho trong etanol có $\alpha = -7.29^{o}$ ở $20^{o}C$, chiều dài ống đựng dung dịch chất khảo sát là 10 cm, dùng đèn natri :

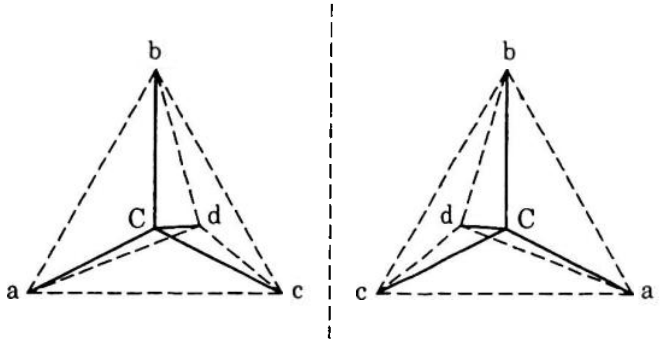
$$[\alpha]_{D}^{20} = \frac{\alpha}{1dm \times 16,5g/100ml} = \frac{\alpha \times 100}{1 \times 16,5} = \frac{-7.29^{o} \times 100}{1 \times 16,5}$$

Do đó độ quay cực riêng của campho là :

$$[\alpha]_{D}^{20} = -44,2^{o} \quad (c = 0,165 \text{ : etanol})$$

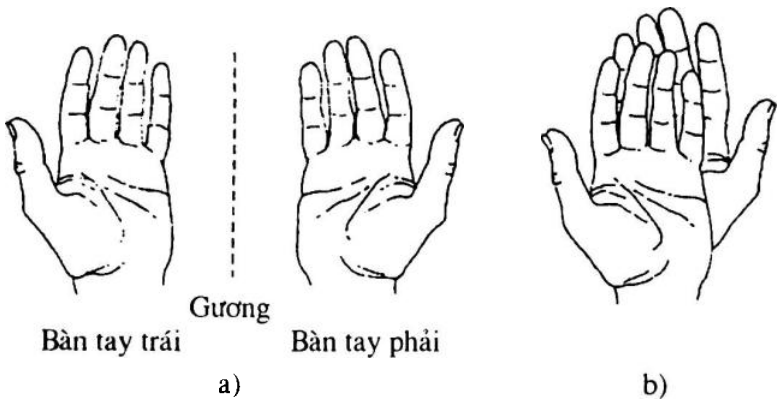
6.1.2 Phân tử có cacbon bất đối xứng. Các phân tử không trùng vật - ảnh

Để chứng minh rằng dẫn xuất hai lần thế của metan CH_2X_2 là không có đồng phân, Van Hop[*)] và Lơ Ben (Le Bel, 1874) đã thiết lập mô hình tứ diện của cacbon (bốn liên kết của cacbon hướng về bốn đỉnh của tứ diện mà tâm là nguyên tử cacbon). Trong một tứ diện đều, ta có những yếu tố đối xứng sau : một tâm đối xứng, bốn trục đối xứng bậc ba và sáu mặt phẳng đối xứng. Tất cả những yếu tố đối xứng này được bảo toàn nếu như trên bốn đỉnh của tứ diện có những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử giống nhau, thí dụ phân tử metan. Những yếu tố đối xứng sẽ giảm đi nếu ta thay thế một nguyên tử hiđro bằng nguyên tử khác, và khi thay thế đến nguyên tử hiđro thứ ba thì ở tứ diện không còn một yếu tố đối xứng nào cả và khi đó phân tử Cabcd sẽ tồn tại ở hai dạng đồng phân đối xứng với nhau như vật và ảnh của nó trong gương (hình 6.5). Quan hệ giữa phân tử và ảnh gương của nó giống như bàn tay phải và bàn tay trái của một người. Ta gọi tính chất đó là "**sự không trùng vật - ảnh**" (chirality) (x. hình 6.6).



Hình 6.5 Hai đồng phân đối quang của phân tử Cabcd

Khi có "sự không trùng vật - ảnh" thì sẽ xuất hiện hai đồng phân đối xứng nhau qua mặt phẳng gương, song không chồng khít được lên nhau, hai đồng phân đó được gọi là đôi đối quang (đồng phân đối quang hay chất đối quang).



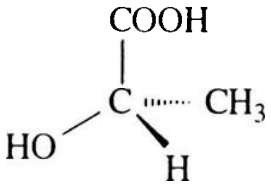
Hình 6.6 (a) Vật (bàn tay trái) và ảnh gương của nó (bàn tay phải)
(b) Hai bàn tay không chồng khít lên nhau

[*)] *Van Hop J.H. (Jacobus Henricus van't Hoff ; 1852-1911), nhà hóa học Hà Lan. Một trong những người đầu tiên đặt nền móng cho hóa học lập thể, đề xướng lý thuyết về sự phân bố không gian của các nguyên tử trong phân tử ; lý thuyết về dung dịch loãng (xác lập định luật Van Hop). Giải thưởng Nobel đầu tiên về hóa học (1901).*

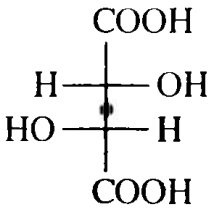
6.1.3 Tính không trùng vật - ảnh

Tùy theo sự có mặt hay không có mặt các yếu tố đối xứng, các đồ vật quanh ta có thể được phân thành không trùng vật - ảnh và trùng vật - ảnh.

Tính không trùng vật - ảnh (từ tiếng Hi Lạp *cheiros* có nghĩa là bàn tay) là đặc tính của vật thể không trùng với ảnh gương của nó. Các vật thể không trùng với ảnh gương của nó được đặc trưng ở chỗ chúng không có các mặt phẳng đối xứng và tâm đối xứng ; trong khi đó lại có thể có các trục đối xứng. Để làm thí dụ, ta hãy xem xét hai chất quang hoạt quen biết : axit lactic (I) và axit tactric (II) :



(I)



(II)

Trong phân tử axit lactic có mặt nguyên tử cacbon bất đối xứng, hiển nhiên phân tử thiếu hẳn các yếu tố đối xứng và vì vậy nó là bất đối xứng. Còn trong phân tử axit tactric có một yếu tố đối xứng là trục đối xứng bậc hai đi qua tâm của phân tử (trong công thức (II), trục này thẳng góc với mặt phẳng giấy) và do đó phân tử axit tactric không thể xem là bất đối mà là không trùng vật - ảnh. Như vậy các **thuật ngữ không trùng vật - ảnh và bất đối xứng không phải luôn luôn đồng nhất. Để xuất hiện các đồng phân đối quang thì sự bất đối xứng là điều kiện đủ, song không phải là cần, mà điều kiện cần và đủ là có các phân tử không trùng vật - ảnh.**

6.1.4 Phương pháp biểu diễn cấu trúc không gian của phân tử hữu cơ

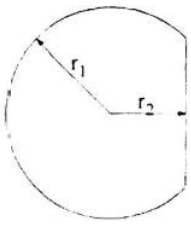
Để biểu diễn cấu trúc không gian của phân tử trên mặt phẳng, người ta dùng các mô hình và công thức khác nhau.

a) Mô hình các khối cầu - thanh nối. Ở mô hình kiểu này, các khối cầu được nối với nhau nhờ thanh nối tượng trưng cho các liên kết (x. hình 6.7a). Mô hình các khối cầu - thanh nối phản ánh khá chính xác các góc hóa trị của phân tử, nhưng chỉ phản ánh gần đúng khoảng cách giữa các nhân nguyên tử, bởi vì độ dài của thanh nối và khối cầu không tỉ lệ với độ dài các liên kết. Nhược điểm chính của mô hình khối cầu - thanh nối là nó không dựng nên được hình ảnh lấp đầy không gian giữa các nhân nguyên tử nhờ mật độ electron.

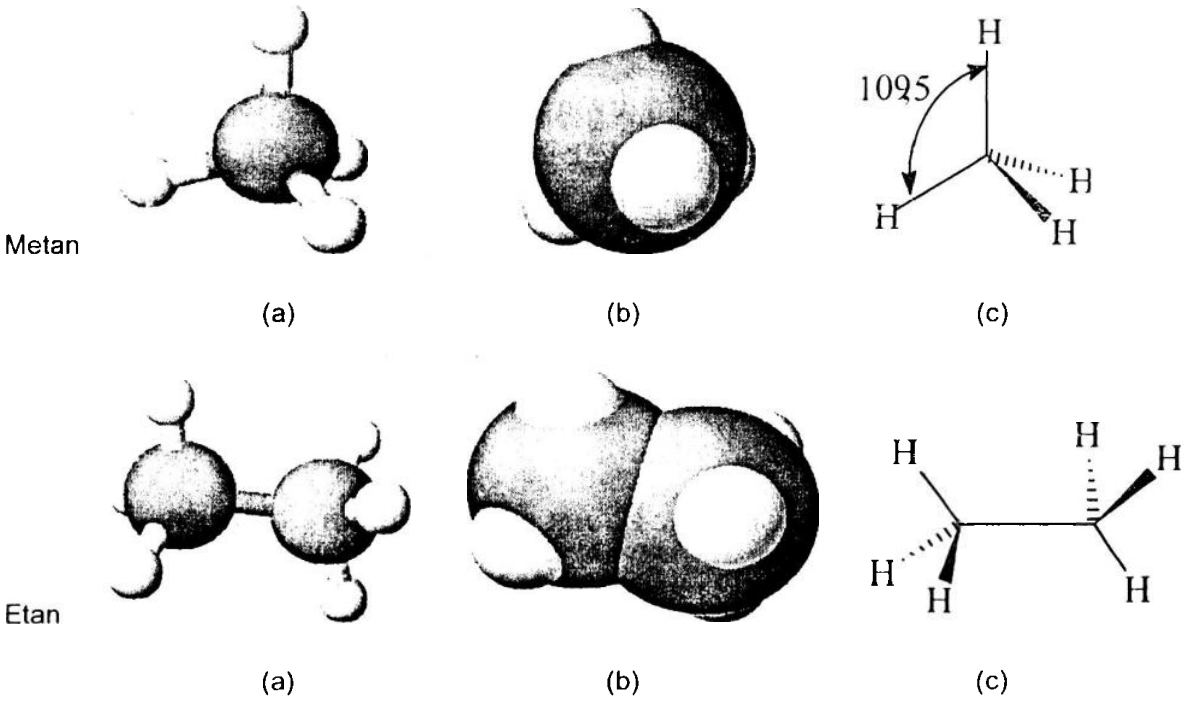
b) Mô hình khối cầu đặc (mẫu Stuya-Briglep) được tập hợp từ các khối cầu đã bị cắt một phần chỏm (bán cầu). Ở mô hình kiểu này, các nguyên tử được nối với nhau bằng mặt phẳng cắt nhờ đinh nối. Bán kính của các bán cầu tương ứng với các nguyên tử, tỷ lệ với bán kính Van đe Van của chúng. Bán kính Van đe Van r_1 xác định không gian mà các electron hóa trị chiếm cứ. Khoảng cách ngắn nhất từ tâm khối cầu đến mặt phẳng cắt tỷ lệ với bán kính cộng hóa trị r_2 của các nguyên tử tương ứng. Các mô hình bán cầu phản ánh chính xác tỷ lệ độ dài liên kết và góc hóa trị cũng như việc lấp đầy không gian giữa các

nhân nguyên tử trong phân tử (x. hình 6.7b). Tuy vậy, sự lấp đầy này không phải luôn luôn cho phép biểu diễn rõ ràng sự phân bố tương hỗ các nhân nguyên tử trong phân tử.

c) Công thức phối cảnh, được dùng để mô tả phân tử trong không gian ba chiều : các nét gạch bình thường (—) dùng để chỉ liên kết cộng hóa trị nằm trong mặt phẳng giấy ; các nét gạch gián đoạn (····· hoặc ...) dùng để chỉ liên kết hướng về phía dưới mặt phẳng giấy, tức là xa dần người đọc ; còn nét gạch đậm (▬) chỉ ra liên kết hướng từ mặt phẳng giấy về phía người đọc (hình 6.7c)



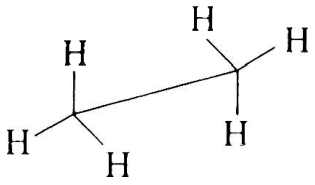
Mô hình bán cầu



Hình 6.7 Các cách biểu diễn phân tử hữu cơ

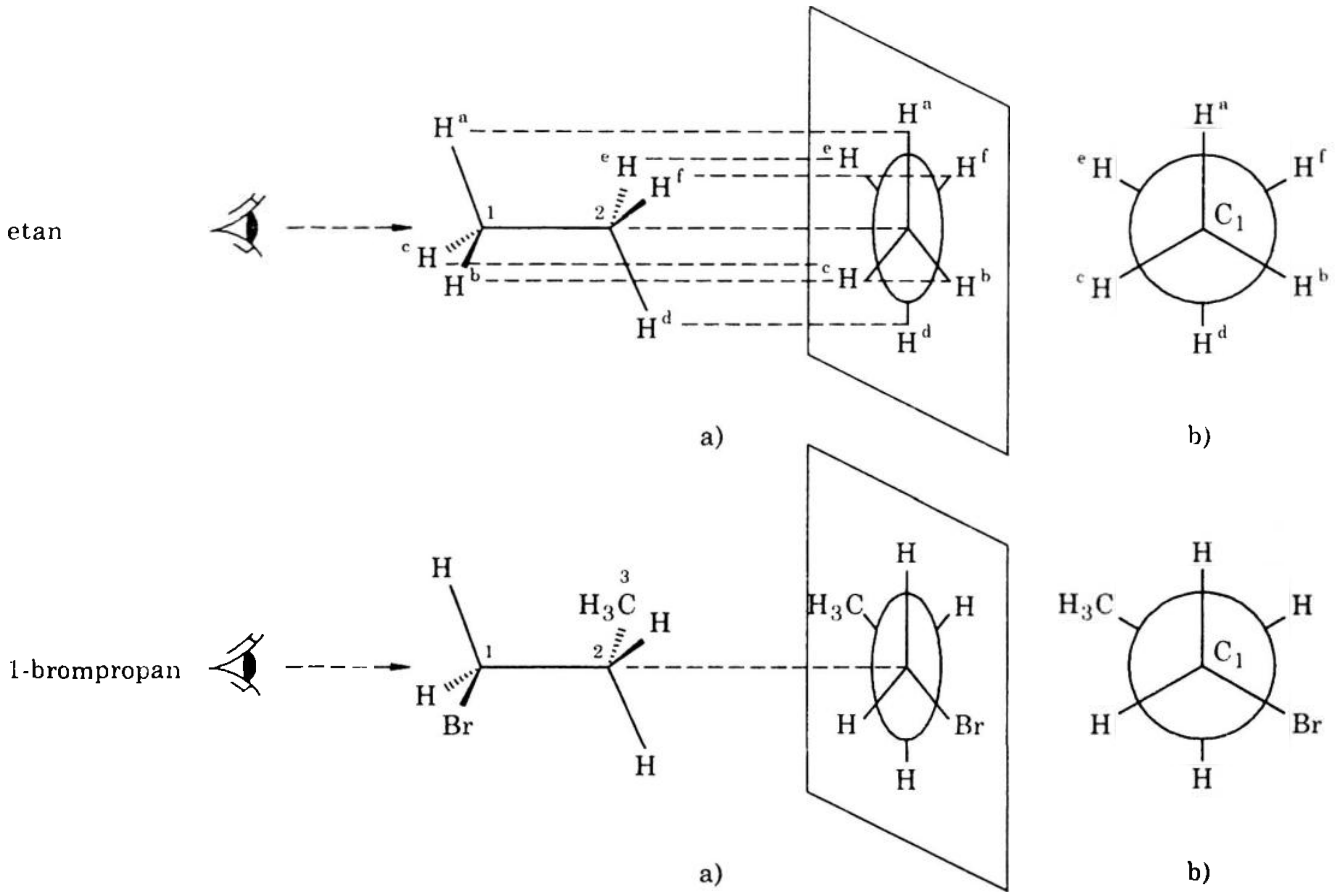
(a) Mô hình khối cầu-thanh nối. (b) Mô hình khối cầu đặc. (c) Công thức phối cảnh

Một kiểu khác của công thức phối cảnh thường chỉ dùng mô tả các phân tử có liên kết C – C là trung tâm. Theo cách biểu diễn này, phân tử được quan sát từ C bên trái, nơi gần người đọc, nguyên tử C được hình dung ở giao điểm của các liên kết, còn chính liên kết C – C được mô tả bằng một đường chéo từ trái sang phải và xa dần người đọc. Thí dụ etan, $CH_3 - CH_3$:



Trong công thức phối cảnh của etan, tại mỗi nguyên tử cacbon, H ở bên phải gần người đọc, H ở bên trái là ở xa, còn H ở trên đường thẳng đứng là ở giữa cùng với C.

d) Công thức chiếu Niumen. Theo cách biểu diễn này, phân tử được nhìn dọc theo trục liên kết giữa hai nguyên tử C trung tâm thẳng góc với mặt phẳng giấy, dùng một vòng tròn để biểu thị các nguyên tử cacbon che khuất nhau. Nguyên tử cacbon thứ nhất ở gần người đọc có ba liên kết gặp nhau ở tâm của vòng tròn và tạo nên những góc 120°. Nguyên tử cacbon thứ hai bị che khuất nên ba liên kết xuất phát từ tâm của vòng tròn chỉ ló ra từ chu vi của vòng tròn đó. Hình 6.8 mô tả cách biểu diễn phân tử etan và phân tử 1-brompropan bằng công thức chiếu Niumen.



Hình 6.8 Cách biểu diễn công thức chiếu Niumen
(a) Công thức phối cảnh, (b) Công thức chiếu Niumen

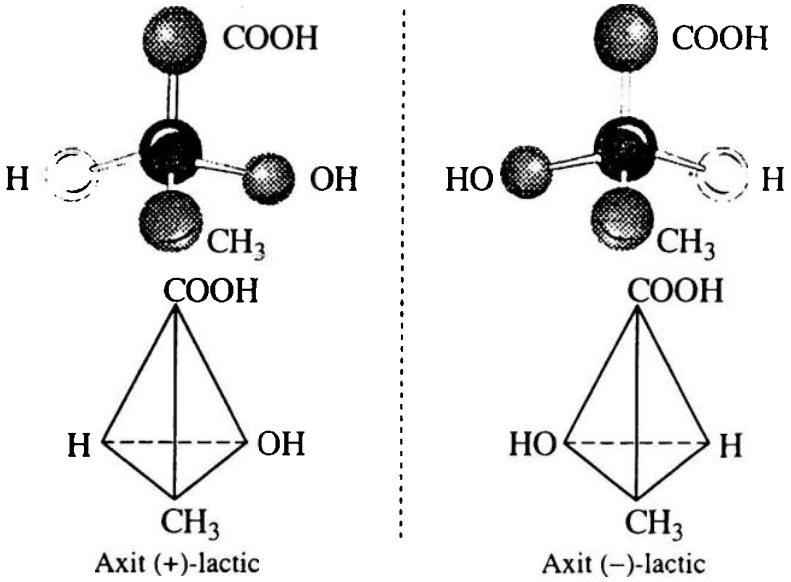
6.1.5 Hợp chất có một nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử

Khi nghiên cứu công thức cấu trúc của những hợp chất có khả năng tồn tại ở hai dạng đồng phân đối quang, Van Hop thấy rằng chúng có chứa một nguyên tử cacbon nối với bốn nguyên tử (hoặc nhóm nguyên tử) khác nhau, mà người ta gọi là cacbon bất đối xứng*) (hay cacbon bất đối), kí hiệu là $^*C$. Có thể lấy axit lactic $CH_3{}^*CHOHCOOH$ làm thí dụ cho hợp chất có chứa một nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử.

---

*) *Nguyên tử cacbon liên kết với bốn nhóm thế khác nhau được gọi một cách quy ước là nguyên tử cacbon bất đối xứng hoặc cacbon không trùng vật-ảnh, trung tâm bất đối xứng, trung tâm không trùng vật-ảnh, hiện nay còn được gọi là trung tâm lập thể.*

Trong phân tử axit lactic, nguyên tử cacbon bất đối nối với bốn nhóm thế khác nhau : nguyên tử hiđro, nhóm hiđroxyl, nhóm metyl và nhóm cacboxyl. Hình 6.9 dẫn ra công thức không gian ba chiều và mô hình phân tử của axit (+)-lactic và axit (–)-lactic.

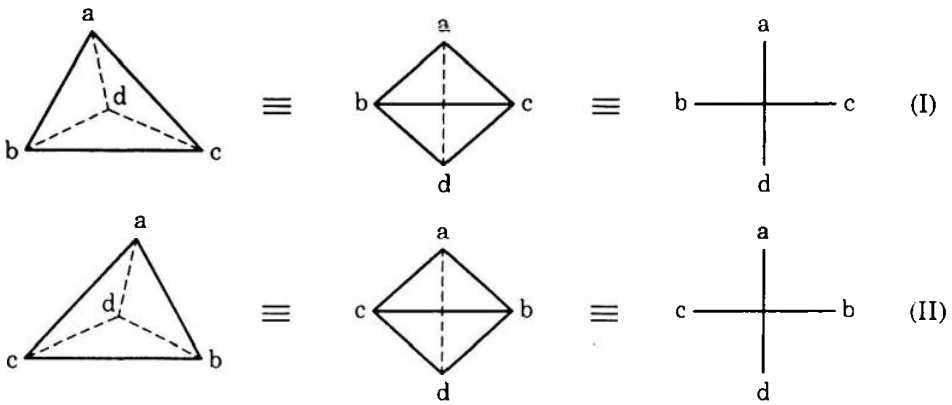


Hình 6.9 Đôi đối quang của axit lactic

Như vậy, nhờ có mô hình tứ diện của cacbon, người ta có thể giải thích được sự xuất hiện hai đồng phân đối quang ở các phân tử có chứa một nguyên tử cacbon bất đối.

6.1.6 Công thức chiếu Fisơ

Bởi vì mặt phẳng giấy là hai chiều cho nên biểu diễn phân tử bằng công thức ba chiều là không thuận lợi. Do đó, ngay từ năm 1891, Fisơ đã đề nghị dùng công thức chiếu thay thế cho mô hình tứ diện (hình 6.10).



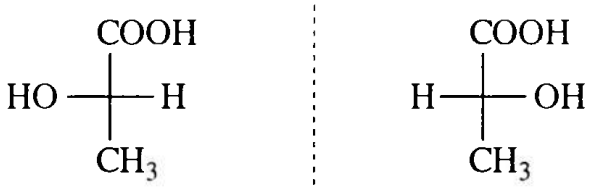
Hình 6.10 Sự chuyển từ mô hình tứ diện sang công thức chiếu Fisơ

Để viết công thức chiếu thì tứ diện phải được đặt như thế nào đó để một cạnh nằm ngang của nó ở gần người đọc. Đối với một đôi đồng phân đối quang thì ta có hai công thức chiếu (I) và (II) (hình 6.10). Khi dùng công thức chiếu thì luôn luôn phải tưởng tượng là những nhóm thế nối với đường thẳng đứng (ở đây là a và d) ở phía dưới của mặt phẳng giấy, những nhóm thế nối với đường nằm ngang (ở đây là b và c) thì ở phía trên của mặt phẳng giấy, còn nguyên tử cacbon bất đối xứng ở đúng mặt phẳng giấy và ở điểm cắt nhau của hai đường thẳng.

Như vậy, từ công thức tứ diện của một đối quang có thể có nhiều công thức chiếu Fisơ, bởi vì ta có thể nhìn tứ diện từ nhiều phía khác nhau.

Theo quy tắc về dùng công thức chiếu, ta chỉ có thể quay công thức chiếu trong mặt phẳng giấy một góc 180°, không được quay 90° hay 270° , cũng như khi quay với sự đưa ra khỏi mặt phẳng giấy thì công thức chuyển thành công thức chiếu của đối quang.

Như vậy, đôi đối quang của axit lactic (hình 6.9) có thể biểu diễn bằng các công thức chiếu sau đây :

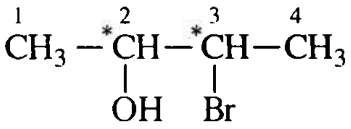


Axit (+)-lactic | Axit (−)-lactic

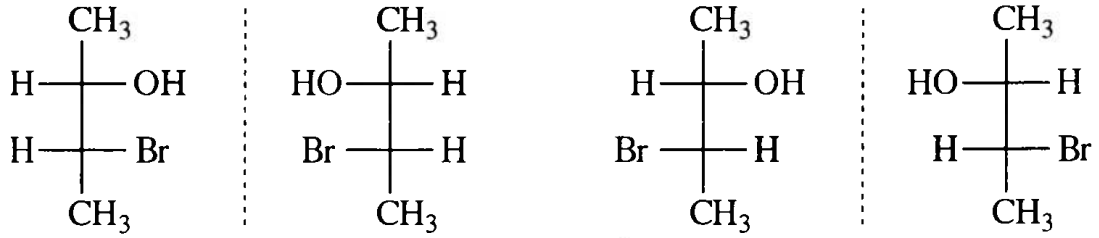
6.1.7 Đồng phân lập thể không đối quang

a) Các hợp chất có hai hoặc nhiều cacbon bất đối trong phân tử

Rất nhiều hợp chất hữu cơ có hai hay nhiều trung tâm bất đối trong phân tử. Hợp chất càng có nhiều trung tâm bất đối, càng có nhiều đồng phân lập thể. Một hợp chất có thể có tối đa 2^n đồng phân quang học, với n là số trung tâm bất đối. Thí dụ 3-brombutan-2-ol có hai cacbon bất đối, nó có thể có bốn đồng phân lập thể ($2^2 = 4$). Trong công thức chiếu Fisơ dẫn ra dưới đây, tất cả các liên kết nằm ngang đều ở trên mặt phẳng giấy, ở gần người đọc ; các liên kết thẳng đứng hướng về phía dưới mặt phẳng giấy, ở xa người đọc. Tuy vậy, công thức chiếu Fisơ biểu diễn đồng phân lập thể ở cấu dạng che khuất (hình 6.11).



3-Brombutan-2-ol



(I) (2*S*,3*R*)-3-Brom-butan-2-ol | (II) (2*R*,3*S*)-3-Brom-butan-2-ol | (III) (2*S*,3*S*)-3-Brom-butan-2-ol | (IV) (2*R*,3*R*)-3-Brom-butan-2-ol

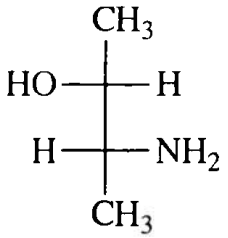
Hình 6.11 Cong thức chiếu Fisơ các đồng phân lập thể của 3-brombutan-2-ol

Bốn đồng phân lập thể của 3-brombutan-2-ol tạo thành hai đôi đối quang : I và II, III và IV. Quan hệ của các đồng phân I và III, I và IV ; II và III, II và IV là quan hệ của những đồng phân lập thể không đối quang. Các đồng phân cấu hình có hai cacbon bất đối là các

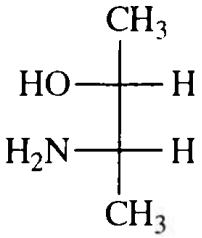
đồng phân lập thể không đối quang nếu một trong những cacbon bất đối có cùng cấu hình trong hai đồng phân, còn cacbon bất đối kia có cấu hình ngược nhau.

Các đồng phân cấu hình có hai cacbon bất đối xứng là những đối quang nếu cả hai cacbon bất đối xứng có cấu hình ngược nhau (cần nhớ rằng các đồng phân *cis – trans* cũng là các đồng phân lập thể không đối quang, bởi vì chúng là các đồng phân cấu hình mà không phải là các đồng phân đối quang).

Mặc dù các đối quang có tính chất vật lý giống hệt nhau (ngoại trừ dấu của độ quay cực), tính chất vật lý của các đồng phân lập thể không đối quang lại khác nhau rõ rệt về nhiệt độ nóng chảy, về tính tan, về độ quay cực. Các đồng phân lập thể không đối quang cũng khác nhau về tính chất hóa học, phản ứng với các tác nhân ở những tốc độ khác nhau. Thí dụ, đồng phân lập thể (*2R,3R*) của 3-aminobutan-2-ol là chất lỏng trong khi đó đồng phân lập thể không đối quang (*2R,3S*) là tinh thể rắn.

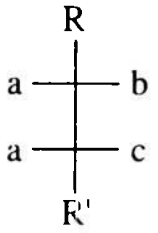


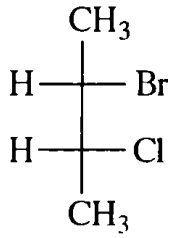
(*2R,3R*)-3-aminobutan-2-ol
(chất lỏng)



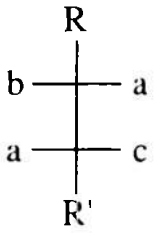
(*2R,3S*)-3-aminobutan-2-ol
(chất rắn, t_{nc} 49°C)

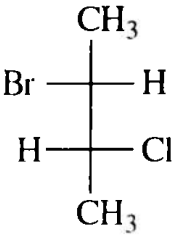
Các hợp chất có hai nguyên tử cacbon bất đối được ứng dụng tộng rãi trong nghiên cứu cơ chế phản ứng hữu cơ. Do đó người ta đã đưa ra một danh pháp riêng để gọi tên những phân tử kiểu R – *Cab – *Cac – R' *). Nếu trong công thức chiếu Fisơ, hai nhóm thế giống nhau ở cùng phía của mạch chính của phân tử (trong công thức chiếu Fisơ, mạch cacbon là đường thẳng đứng) thì đồng phân có dạng *erythro*, còn nếu như hai nhóm thế giống nhau ở khác phía của mạch chính thì đồng phân có dạng *threo* **). Hình 6.12 dẫn ra danh pháp chung cũng như với trường hợp cụ thể của 2-brom-3-clobutan.





dạng *erythro*
(một đối quang)





dạng *threo*
(một đối quang)

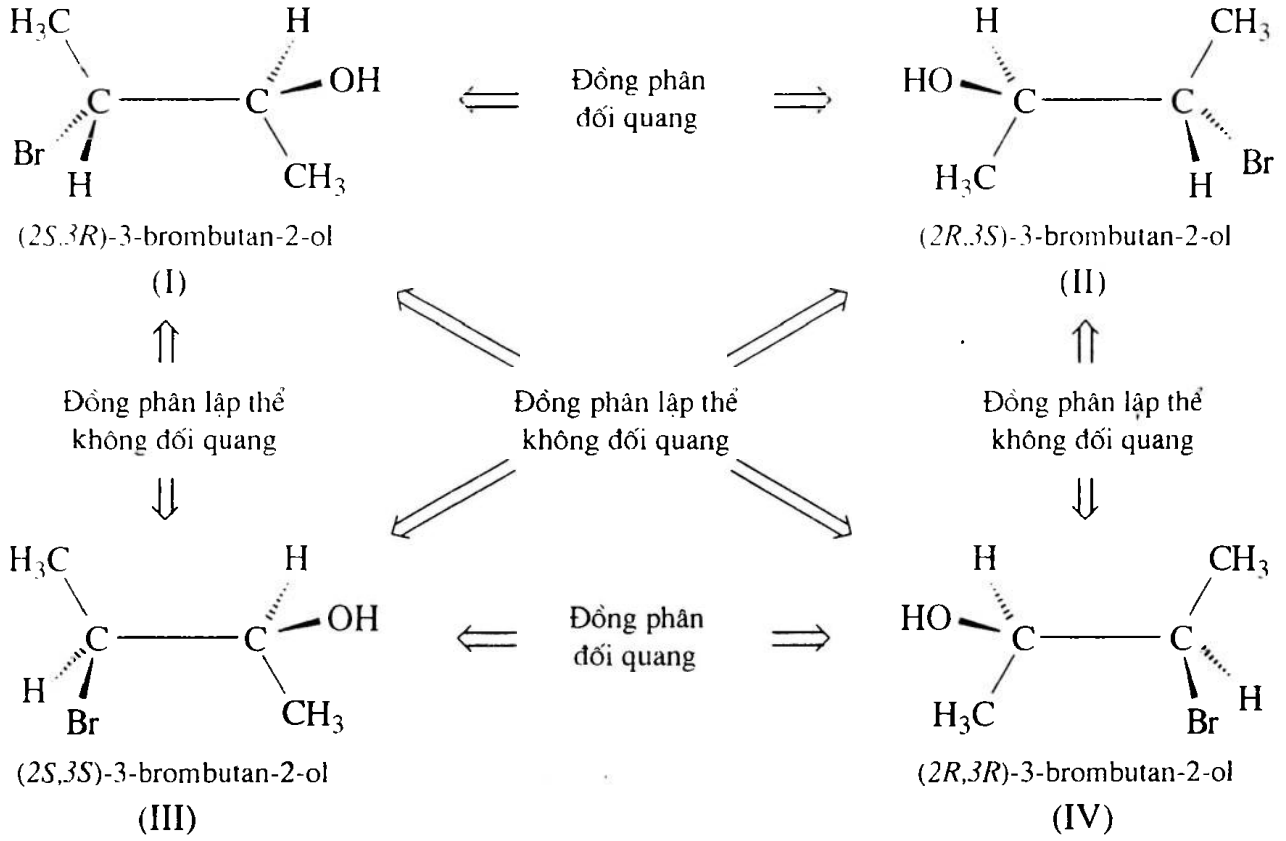
Hình 6.12 Danh pháp *erythro- threo*

*) *R – C – C – R' là mạch chính của phân tử.*

**) *Dạng erythro là dạng mà trong công thức Niumen hai đôi nhóm thế giống nhau có thể đưa về vị trí che khuất được, còn dạng threo là dạng trong đó chỉ một đôi nhóm thế giống nhau có thể đưa về vị trí che khuất được mà thôi.*

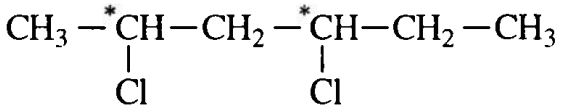
Còn đối với 3-brombutan-2-ol, các đồng phân lập thể I và II là đôi đồng phân đối quang *erythro*, các đồng phân lập thể III và IV là đôi đồng phân đối quang *threo* (hình 6.13).

Như đã biết, công thức chiếu Fisơ là tiện lợi đối với hợp chất có hai cacbon bất đối vì biểu diễn đồng phân lập thể trong không gian hai chiều. Tuy nhiên, công thức chiếu Fisơ lại biểu diễn phân tử ở dạng che khuất, kém bền, không tồn tại trong thực tế. Công thức phối cảnh khó hình dung hơn, nhưng nó mô tả phân tử ở cấu dạng đối (hay *anti*) bền hơn, vì vậy nó biểu diễn chính xác hơn cấu trúc thực của phân tử.

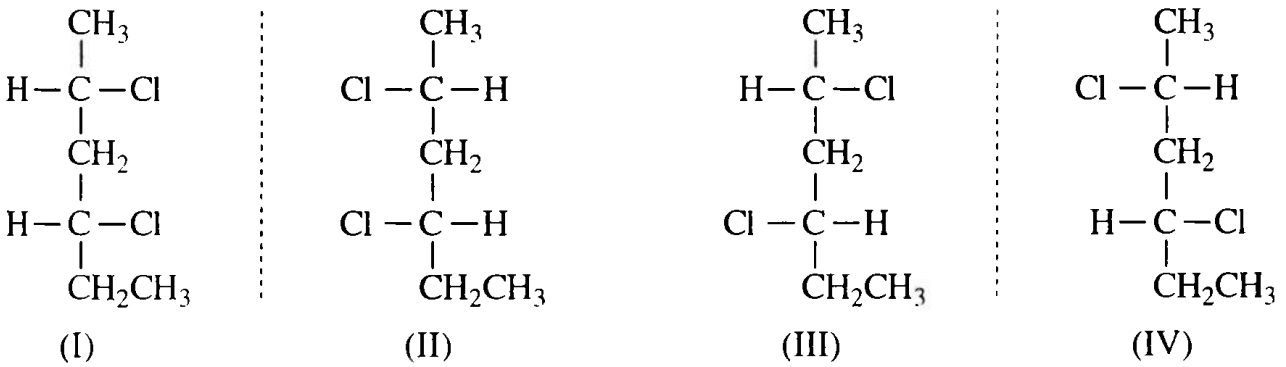


Hình 6.13 Công thức phối cảnh các đồng phân lập thể của 3-brombutan-2-ol

2,4-Điclohexan là một thí dụ khác về hợp chất có hai trung tâm bất đối và bốn đồng phân lập thể, tạo thành hai đôi đối quang I và II ; III và IV. Các đồng phân I và III, I và IV ; II và III, II và IV là các đồng phân lập thể không đối quang.



2,4-Điclohexan

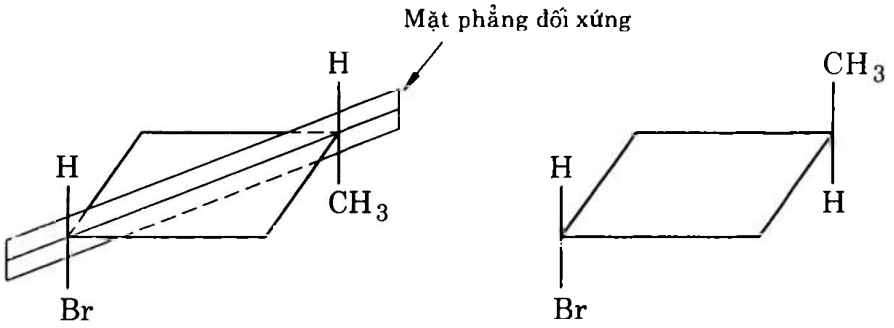


(I) (II) (III) (IV)

1-Brom-2-metylxiclopentan cũng có hai trung tâm bất đối và bốn đồng phân lập thể. Bởi vì hợp chất là vòng no, nên các nhóm thế có thể phân bố theo cấu hình *cis* hoặc cấu hình *trans*. Các đồng phân *cis* và *trans* đều có đôi đối quang.

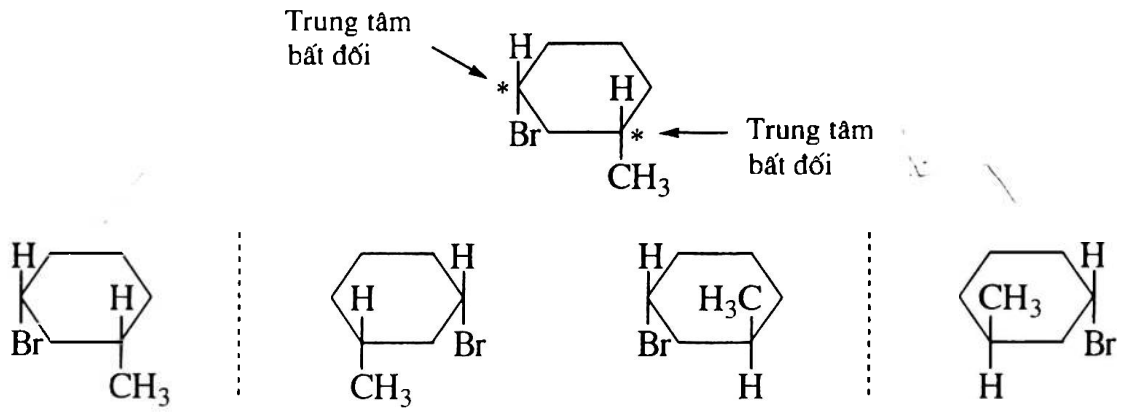
cis-1-brom-2-metylxiclopentan *trans*-1-brom-2-metylxiclopentan

1-Brom-3-metylxiclobutan không có một trung tâm bất đối nào. Do đó nó chỉ có hai đồng phân lập thể : đồng phân *cis* và đồng phân *trans*. Cần chú ý rằng cả hai đồng phân *cis* và đồng phân *trans* đều có mặt phẳng đối xứng.



cis-1-Brom-3-metylxiclohexan *trans*-1-Brom-3-metylxiclohexan

1-Brom-3-metylxiclohexan có hai trung tâm bất đối, có bốn đồng phân lập thể, tạo thành hai đôi đối quang : đôi đối quang *cis* và đôi đối quang *trans*.



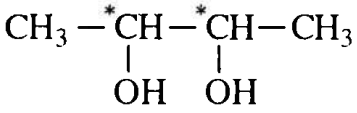
cis-1-brom-3-metylxiclohexan *trans*-1-brom-3-metylxiclohexan

1-Brom-4-metylxiclohexan không có trung tâm bất đối. Do đó hợp chất chỉ có một đồng phân *cis* và một đồng phân *trans*.

cis-1-brom-4-metylxiclohexan *trans*-1-brom-4-metylxiclohexan

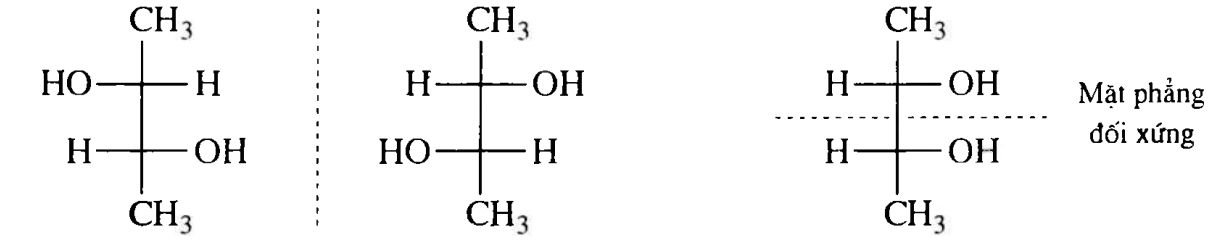
b) Các hợp chất có hai cacbon bất đối giống nhau. Dạng *meso*

Trong các thí dụ ta vừa nói đến ở trên, mỗi một hợp chất có hai trung tâm bất đối đều có bốn đồng phân lập thể. Tuy nhiên, có một số hợp chất với hai trung tâm bất đối trong phân tử mà chỉ có ba đồng phân lập thể. Đó là lý do vì sao ở trên (x. mục 6.1.7) đã nhấn mạnh rằng, *số đồng phân lập thể tối đa* có thể có của một hợp chất với n trung tâm bất đối xứng là 2^n. Thí dụ, butan-2,3-điol có hai trung tâm bất đối :



Butan-2,3-điol

nhưng chỉ có ba đồng phân lập thể (hình 6.14).



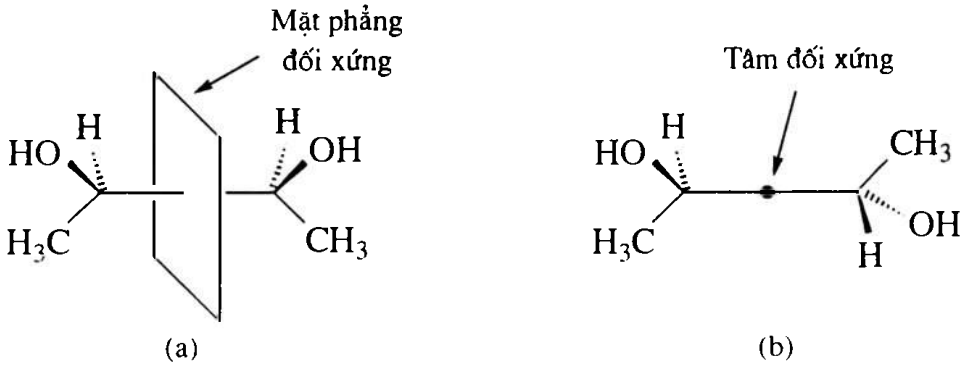
(*2R,3R*)-butan-2,3-điol (*2S,3S*)-butan-2,3-điol *meso*-butan-2,3-điol

(I) (II) (III)

Hình 6.14 Các đồng phân lập thể I và II là một đôi đối quang
Dạng *meso* (III) là đồng phân lập thể không đối quang của I và II

Các dạng (*2R,3R*) và (*2S,3S*) của butan-2,3-điol là đôi đối quang và có góc quay ngược nhau. Dạng *(2R,3S)* có cấu trúc đối xứng, do đó không có tính quang hoạt và độ quay cực bằng không. **Như vậy các phân tử đối xứng mà có các trung tâm bất đối được gọi là hợp chất *meso*.**

Cũng có thể chứng minh *meso*-butan-2,3-điol là đối xứng nếu thừa nhận rằng cấu dạng che khuất có mặt phẳng đối xứng đi qua và thẳng góc với liên kết $C_2 - C_3$, như mô tả trên hình 6.15. Còn cấu dạng đối *(anti)* được đặc trưng bởi tâm đối xứng ở điểm giữa của liên kết $C_2 - C_3$

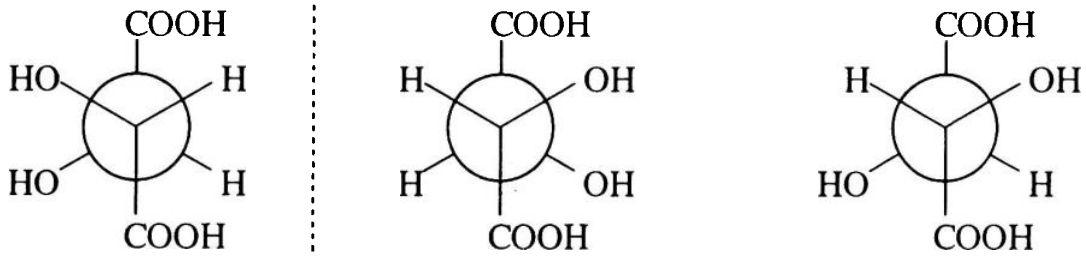


(a) (b)

Hình 6.15 (a) Cấu dạng che khuất của *meso*-butan-2,3-điol có mặt phẳng đối xứng.
(b) Cấu dạng *anti* của *meso*-butan-2,3-điol có tâm đối xứng

Axit tactric HOOC – *CHOH – *CHOH – COOH là một thí dụ khác về hợp chất có hai cacbon bất đối xứng giống nhau và có ba đồng phân lập thể : đôi đối quang và hợp chất meso.

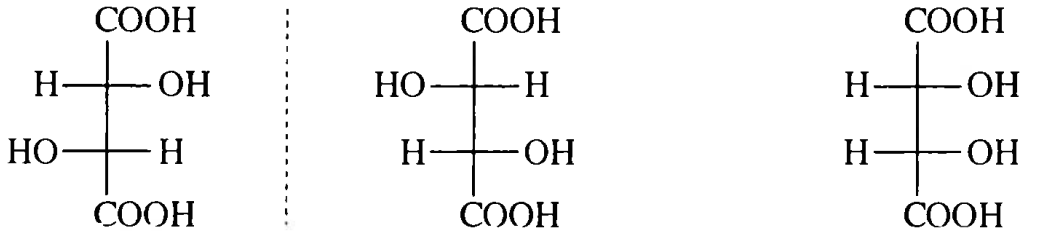
Công thức chiếu Niumen các đồng phân lập thể của axit tactric :



Axit (*2R,3R*)-tactric | Axit (*2S,3S*)-tactric | Axit (*2R,3S*)-tactric

Đôi đối quang | Hợp chất *meso*

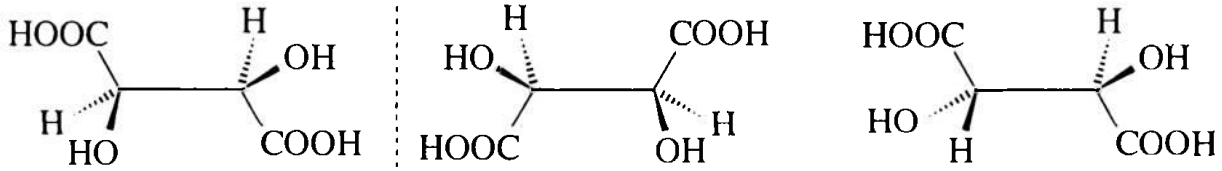
Công thức chiếu Fisơ các đồng phân lập thể của axit tactric :



Axit (*2R,3R*)-tactric | Axit (*2S,3S*)-tactric | Axit (*2R,3S*)-tactric

Đôi đối quang | Hợp chất *meso*

Công thức phối cảnh các đồng phân lập thể của axit tactric :



Axit (*2R,3R*)-tactric | Axit (*2S,3S*)-tactric | Axit (*2R,3S*)-tactric

Đôi đối quang | Hợp chất *meso*

Tính chất vật lý của ba đồng phân lập thể của axit tactric được dẫn ra ở bảng 6.1. Quan hệ của hợp chất *meso* và một trong các đồng phân của đôi đối quang là quan hệ của các đồng phân lập thể không đối quang. Cần nhớ rằng tính chất vật lý của các đối quang là giống hệt nhau, trong khi đó tính chất vật lý của các đồng phân lập thể không đối quang lại khác hẳn nhau. Cũng cần chú ý rằng tính chất vật lý của các raxemat khác hẳn với tính chất vật lý của các đối quang. Rất lý thú là trong môi trường đối xứng[*)] tính chất của các đối

---

[*)] *Khả năng phản ứng của các đối quang đối với các tác nhân bất đối xứng là không giống nhau và trong môi trường vật lý bất đối xứng chúng cũng xử sự khác nhau. Vấn đề ở đây tương tự như sự khác nhau giữa bàn tay phải và bàn tay trái ; khi ta sờ vào một vật đối xứng nào đó, thí dụ cầm kìm, cầm búa thì ta không có cảm giác gì khác nhau giữa bàn tay phải và bàn tay trái. Trái lại ta sẽ thấy rõ sự khác biệt này khi ta tiếp xúc với những vật thể bất đối xứng. Thí dụ khi hai người bắt tay nhau, thì bắt tay giữa bàn tay phải của người thứ nhất với bàn tay phải của người thứ hai sẽ khác với bắt tay giữa bàn tay phải của người thứ nhất với bàn tay trái của người thứ hai.*

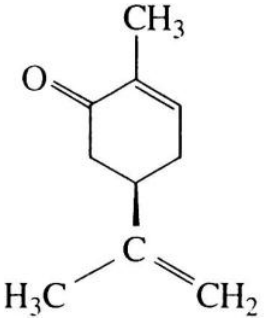
quang là giống nhau, còn các đồng phân lập thể không đối quang thì lại khác nhau rất nhiều về tính chất vật lý cũng như tính chất hóa học.

Bảng 6.1 Tính chất vật lý của ba đồng phân lập thể của axit lactic

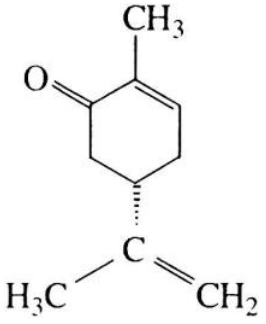
Axit	t_{nc}, °C	$[\alpha]_D^{25^\circ}$	Độ tan g/100g nước ở 15°C
Axit (2*R*,3*R*)-tactric	170	+ 11,98°	139
Axit (2*S*,3*S*)-tactric	170	− 11,98°	139
Axit (2*R*,3*S*)-tactric (Axit *meso* tactric)	140	0°	125
Axit (±)-tactric	206	0°	20,6

Trong phân tử của các đối quang, khoảng cách giữa các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử là giống nhau và do đó khả năng phản ứng của chúng với một tác nhân đối xứng là hoàn toàn giống nhau. Nhưng khi tương tác với tác nhân bất đối xứng, các đối quang lại xử sự khác nhau, thí dụ trong các phản ứng hóa sinh thường chỉ có một trong hai đối quang tham gia phản ứng với enzim. Điều này cho phép giải thích sự khác nhau về mùi, vị và hoạt tính dược lý của các đối quang. Trái lại, trong phân tử các đồng phân lập thể không đối quang, khoảng cách giữa các nhóm tương ứng là không giống nhau và có thể dẫn tới sự khác nhau về nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tính tan và các đặc trưng về phổ v.v... và lẽ đương nhiên các đồng phân lập thể không đối quang có khả năng phản ứng khác nhau.

Tuy vậy, các đối quang lại khác nhau rõ rệt về hoạt tính sinh lý, chẳng hạn (*R*)-(−)-cacvon là thành phần chính của tinh dầu thì là, có mùi thì là. Đối quang của nó là (*S*)-(+)-cacvon là thành phần chủ yếu của tinh dầu bạc hà lục Mỹ, lại có mùi của bánh mì đen. Sự khác nhau về mùi giữa (*R*)-(−)-cacvon và (*S*)-(+)-cacvon là do chúng có ái lực khác nhau đối với cơ quan thụ cảm của mũi. Các vị trí thụ cảm này bất đối xứng, vì thế mỗi đối quang chỉ có thể thích hợp với một loại vị trí thụ cảm nhất định. Một cách hình ảnh có thể so sánh bàn tay với găng tay, bàn tay phải chỉ mang được găng tay phải không mang được găng tay trái. Cũng như thế, một vị trí thụ cảm (găng tay) chỉ có thể thích hợp cho một đối quang của vật thể bất đối xứng (bàn tay), chứ không thích hợp với đối quang kia.

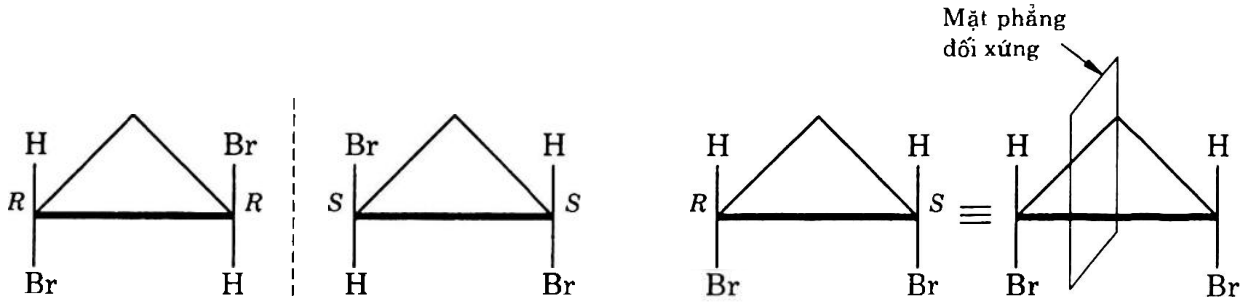


(*R*)-(−)-Cacvon



(*S*)-(+)-Cacvon

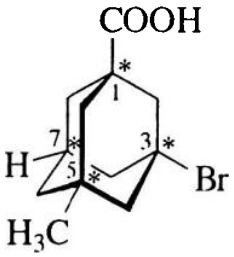
Trong trường hợp các hợp chất vòng, đồng phân *cis* sẽ là hợp chất *meso* (ngoại trừ đồng phân *cis*-1,2- hai lần thế của xiclohexan không phải là hợp chất *meso* khi các nhóm thế giống hệt nhau) : Thí dụ 1,2-đibrompropan có hai cacbon bất đối giống nhau, chỉ có ba đồng phân lập thể : đôi đối quang *trans*-1,2-đibromxiclopropan và đồng phân *cis* là hợp chất *meso* vì có mặt phẳng đối xứng.



(*1R,2R*)-1,2-Đibromxiclopropan (*1S,2S*)-1,2-Đibromxiclopropan *meso*-1,2-Đibromxiclopropan

Đôi đối quang

Trong các hệ đa vòng no, số nguyên tử cacbon bất đối thường lớn, nhưng số đồng phân lập thể không phải luôn luôn tuân theo công thức $N = 2^n$. Chẳng hạn như phân tử axit 3-brom-5-metyladamantan-1-cacboxylic có bốn nguyên tử cacbon bất đối nhưng chỉ tồn tại hai đồng phân lập thể tạo thành đôi đối quang. Sở dĩ như vậy là do các nguyên cacbon bất đối bị giữ chặt ở cấu trúc của khung adamantan.



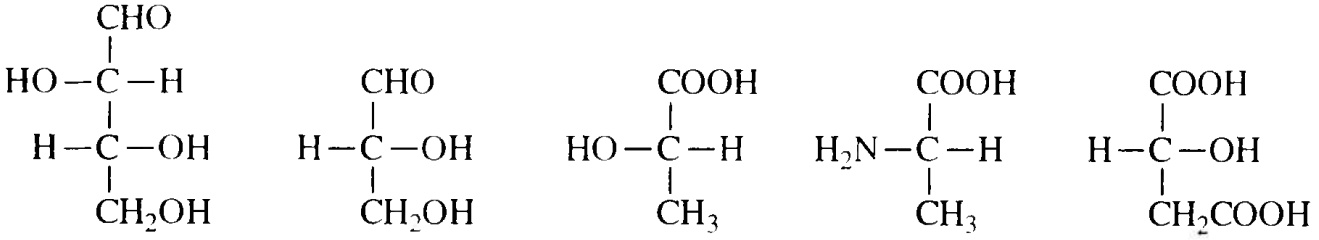
Axit 3-bromo-5-metyladamantan-1-cacboxylic

6.1.8 Cách gọi tên các đồng phân đối quang

Cấu hình của đồng phân quang học có thể được xác định hoặc bằng công thức không gian ba chiều, hoặc gián tiếp bằng công thức chiếu Fisơ[*)]. Nhưng thường thì người ta hay dùng công thức chiếu Fisơ hơn. Trước hết phải kể đến hệ danh pháp cấu hình D – L (Fisơ, 1891) được dùng với phân tử kiểu R – *CHX – R' với R – *C – R' là mạch chính của phân tử, và phân tử phải được sắp xếp như thế nào đó để nguyên tử cacbon số một của mạch chính ở phía trên của đường thẳng đứng trong công thức chiếu Fisơ. Rồi nếu X được phân bố ở phía bên phải thì đối quang có cấu hình D, còn X ở bên trái thì có cấu hình L. Hình 6.16 dẫn ra một số thí dụ về gọi tên theo D – L. Góc quay và ký hiệu của cấu hình đều có trong tên gọi.

---

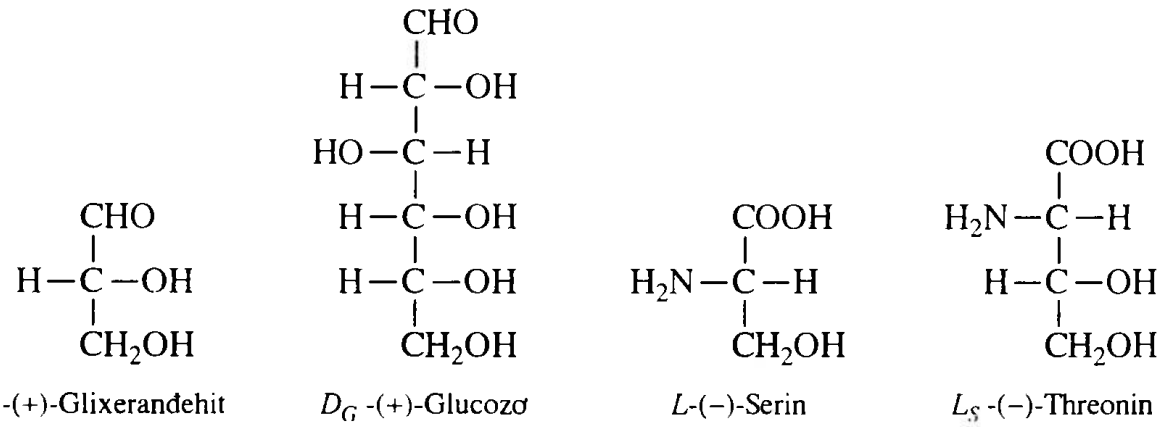
*) *Fisơ E. (Emil Fischer : 1852 - 1919), nhà hóa học Đức nghiên cứu trong lĩnh vực tổng hợp polipeptit và cacbohiđrat. Giải thưởng Noben về hóa học (1902)*



Hình 6.16 Một số thí dụ về danh pháp cấu hình *D* – *L*

Hệ thống danh pháp này dùng tiện lợi đối với các hợp chất kiểu R –*CHX – R', nhưng khi ứng dụng sang những hợp chất có nhiều hơn một nguyên tử cacbon bất đối, thì kí hiệu *D* – *L* gặp khó khăn. Thí dụ trong (–)-threozơ (hình 6.16) thì nhóm hiđroxyl ở nguyên tử cacbon bất đối thứ ba được phân bố ở bên phải, còn nhóm hiđroxyl ở nguyên tử cacbon bất đối thứ hai ở bên trái. Hợp chất như vậy có cấu hình *D* hay *L*?

Đối với các hợp chất như vậy, người ta đưa vào một điều kiện bổ sung, theo đó thì trong các cacbohiđrat, nguyên tử cacbon bất đối bên cạnh nhóm hiđroxi bậc một quyết định cấu hình. Thí dụ (+)-glucozơ (hình 6.17) được gọi là *D*-(+)-glucozơ.



Hình 6.17 Danh pháp cấu hình *D* – *L* đối với một số hợp chất có nhiều cacbon bất đối

Để mở rộng danh pháp cấu hình, người ta dùng kí hiệu D_G thay cho *D*, thí dụ (+)-glucozơ được kí hiệu là D_G -(+)-glucozơ. Người ta cũng đề cập đến trường hợp các amino axit, (–)-serin được gọi là *L*-(–)-serin, nhưng đối với (–)-threonin thì vấn đề không đơn giản nữa (hình 6.17), bởi vì nó có hai nguyên tử cacbon bất đối, một giống với cacbohiđrat, một giống với amino axit. Trong trường hợp như vậy, kí hiệu thường được xác định theo nguyên tử thứ hai, thay *L* bằng L_S, thí dụ *L*-(–)-threonin thành L_S(–)-threonin*).

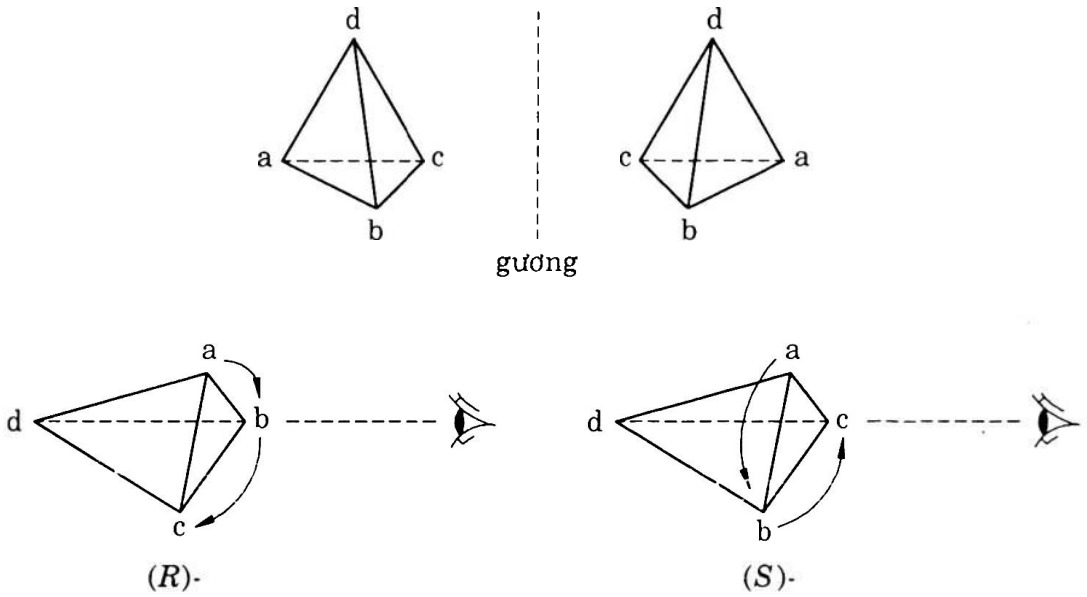
Tuy vậy, hệ danh pháp cấu hình *D* – *L* cũng còn những hạn chế. Thí dụ axit (+)-tactric (x. hình 6.19) có thể gọi là axit *L* (+)-tactric (nếu dùng nguyên tử cacbon bất đối dưới làm chuẩn), cũng như axit *D*-(+)-tactric (nếu dùng nguyên tử cacbon bất đối trên làm chuẩn).

Để tránh các khó khăn nêu trên, Can, Ingon và Preloc (1956) đã đưa ra hệ danh pháp cấu hình *R* – *S* dựa trên công thức không gian ba chiều của phân tử. Thí dụ, để gọi tên hợp

---

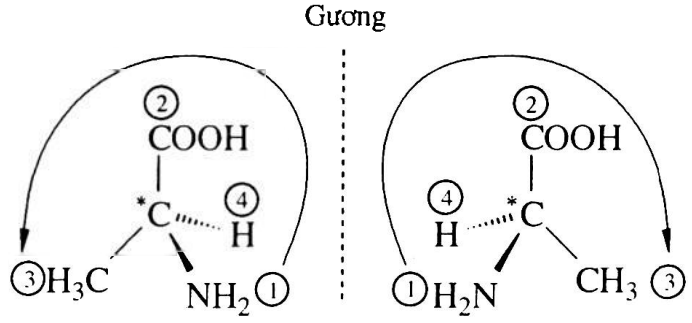
*) *Chữ G trong D_G có nghĩa là glixeranđehit (một cacbohiđrat đơn giản nhất) còn chữ S trong L_S có nghĩa là serin, một amino axit đơn giản nhất có nhóm hiđroxyl.*

chất *Cabcd (C là trung tâm bất đối nối với các nhóm a, b, c, d) thì trước hết ta phải sắp xếp các nhóm theo thứ tự giảm dần độ hơn cấp, a > b > c > d (quy tắc về độ hơn cấp và đặt mô hình phân tử như thế nào đó để nhóm thế có độ hơn cấp thấp nhất d ở xa người quan sát. Ba nhóm a, b, c ở trên mặt phẳng gần người quan sát, nếu thứ tự a > b > c) theo chiều kim đồng hồ, ta cho rằng đồng phân có cấu hình (*R*) (từ tiếng La tinh, *rectus* có nghĩa là "phải"), còn nếu thứ tự đó ngược với chiều kim đồng hồ, đồng phân có cấu hình (*S*) (từ tiếng La tinh, *sinister* có nghĩa là "trái") (x. hình 6.18).



Hình 6.18 Danh pháp cấu hình theo *R* – *S*

Có thể lấy alanin (axit α-aminopropionic) làm thí dụ cho việc gọi tên theo *R* – *S*. Alanin có một nguyên tử cacbon bất đối và do đó tồn tại ở hai dạng đồng phân đối quang.

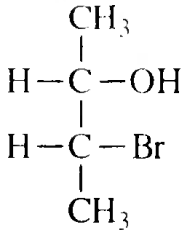


(*S*)-Alanin
(Alanin thiên nhiên)

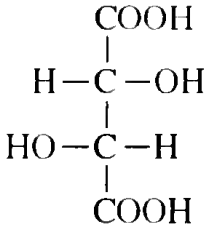
(*R*)-Alanin
(Alanin tổng hợp)

Về thứ tự giảm dần độ hơn cấp của các nhóm nối với cacbon bất đối của alanin ta có $NH_2 > COOH > CH_3 > H$. Như vậy alanin thiên nhiên (đối quang bên trái) có cấu hình (*S*) và alanin tổng hợp (đối quang bên phải) có cấu hình (*R*).

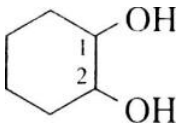
Đối với những hợp chất có nhiều cacbon bất đối thì mỗi trung tâm bất đối được ghi bằng một kí hiệu tương ứng (x. hình 6.19)



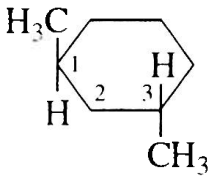
(2*S*,3*R*)-3-Bromnbutan-2-ol



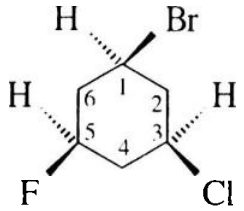
Axit (2*R*,3*R*)-tactric



(1*R*,2*S*)-Xiclohexan-1,2-diol
(*meso*-xiclohexan-1,2-diol)



(1*S*,3*S*)-Đimetylxiclohexan

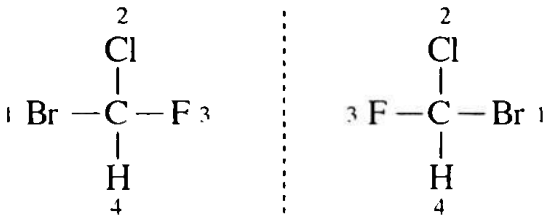


(1*R*,3*S*,5R)-1-Brom-3-clo-5-floxiclohexan

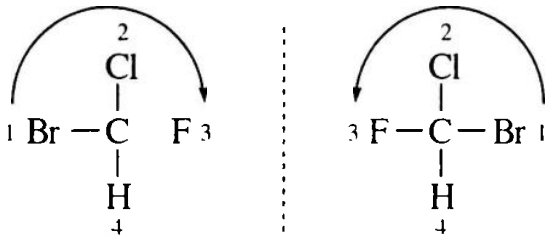
Hình 6.19 Danh pháp cấu hình *R* – *S* của một số hợp chất có nhiều cacbon bất đối

Để cho thuận tiện, người ta cũng đưa ra cách gọi tên theo *R* – *S* khi nhìn vào công thức chiếu Fisơ mà không cần chuyển về công thức không gian ba chiều :

1. Xác định độ hơn cấp các nhóm nối trực tiếp với nguyên tử cacbon bất đối. Thí dụ trong phân tử bromcloflometan, *CHBrClF có bốn nhóm thế H, Br, Cl và F ; nguyên tử brom có số thứ tự nguyên tử 35, do đó có độ hơn cấp cao nhất, rồi đến Cl với số thứ tự nguyên tử là 17, có độ hơn cấp thứ hai, F có số thứ tự là 9, lớn hơn số thứ tự nguyên tử của hiđro là 1 và ta có thể sắp xếp các nhóm theo thứ tự giảm dần độ hơn cấp $^{35}Br > {}^{17}Cl > {}^{9}F > {}^{1}H$.

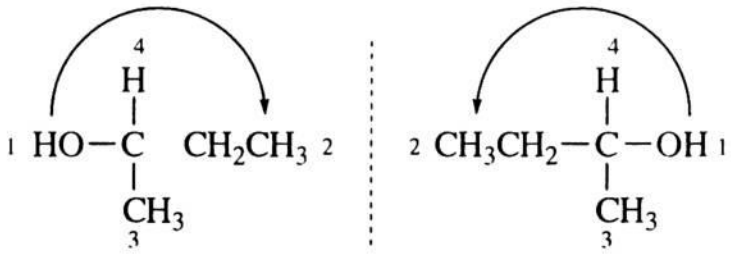


2. Vẽ mũi tên từ nhóm có độ hơn cấp cao nhất (1) đến nhóm có độ hơn cấp thứ hai (2). Nếu mũi tên đi theo chiều kim đồng hồ, đối quang có cấu hình (*R*), còn như mũi tên đi ngược chiều kim đồng hồ, đối quang có cấu hình (*S*) **(trong điều kiện nhóm có độ hơn cấp thấp nhất (4) ở trên đường thẳng đứng)**



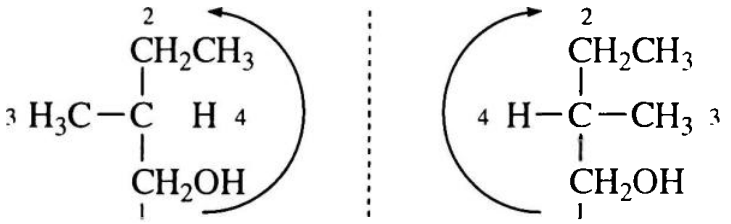
(*R*)-Bromcloflometan (*S*)-Bromcloflometan

3. Khi vẽ mũi tên từ nhóm 1 đến nhóm 2, ta có thể vẽ qua nhóm có độ hơn cấp thấp nhất (4), nhưng không bao giờ được vẽ qua nhóm liền kề với nhóm có độ hơn cấp thấp nhất (3).



(*R*)-Butan-2-ol (*S*)-Butan-2-ol

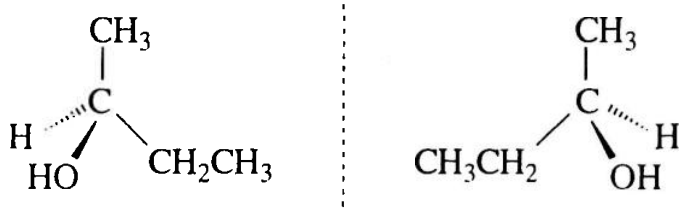
Cần chú ý rằng trên công thức chiếu Fisơ **nếu nhóm có độ hơn cấp thấp nhất (4) ở đường nằm ngang**, thì việc gọi tên theo *R* – *S* ngược lại với cách vừa nêu trên, trình tự mũi tên từ nhóm 1 đến nhóm 2 (mà không cần tính đến nhóm có độ hơn cấp thấp nhất (4)) ngược với chiều kim đồng hồ mới là cấu hình (*R*), còn trình tự mũi tên theo chiều kim đồng hồ lại là cấu hình (*S*).



(*R*)-2-Metylbutan-1-ol (*S*)-2-Metylbutan-1-ol

6.2 Biến thể raxemic

Biến thể raxemic là tên gọi chung dùng để chỉ một tập hợp đẳng phân tử các đồng phân đối quang của một phân tử bất đối xứng. Vì vậy trị số quay cực của một biến thể raxemic là bằng không. Biến thể raxemic thường được kí hiệu là (±), *dl* hay *DL*. Thí dụ butan-2-ol raxemic được kí hiệu (±)-butan-2-ol hay *DL*-butan-2-ol.



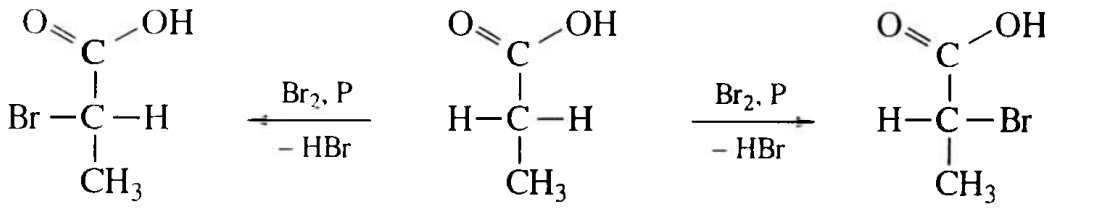
(*S*)-(+)-Butan-2-ol (*R*)-(−)-Butan-2-ol

6.2.1 Sự tạo thành biến thể raxemic

Thường thì ta có thể nghĩ rằng biến thể raxemic rất khó có thể được tạo thành, bởi vì nó đòi hỏi lượng bằng nhau chính xác của hai đối quang. Thực ra thì không phải như vậy, bởi vì ở một tổng hợp bất kỳ nào của các phân tử bất đối xứng, ta luôn thu được biến thể raxemic (nghĩa là những lượng bằng nhau của các phân tử của hai đối quang) nếu đi từ các phân tử đối xứng hoặc từ biến thể raxemic mà khi đó không dùng các tác nhân quang hoạt, xúc tác hoặc một tương tác vật lí bất đối xứng nào.

Để hiểu được điều vừa nói trên, ta cần phải xét hai phương pháp chung tạo thành nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử : phương pháp thế và phương pháp cộng. Để thí dụ cho phương pháp thứ nhất có thể lấy phản ứng brom hóa axit propionic theo

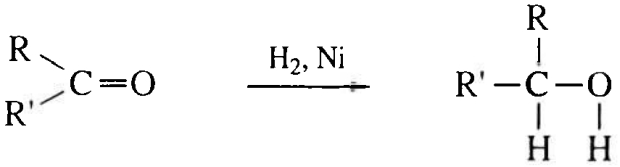
Hell-Volhard-Zelinsky (hình 6.20). Bởi vì hai nguyên tử hiđro α là giống nhau, do đó chúng được thế bởi cùng một tốc độ và kết quả là thu được những lượng bằng nhau của axit (+)-α-brompropionic và axit (−)-α-brompropionic :



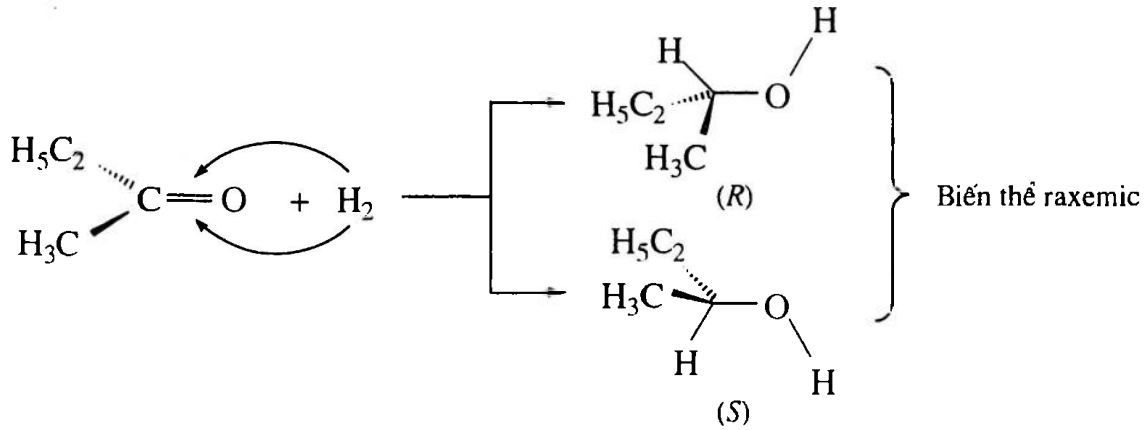
Axit (−)-α-brompropionic | Axit propionic | Axit (+)-α-brompropionic

Hình 6.20 Phản ứng brom hóa axit propionic

Làm thí dụ cho phương pháp thứ hai có thể dùng phản ứng cộng hiđro vào liên kết đôi C = O của xeton tạo thành ancol :



Bởi vì nhóm cacbonyl phẳng, nên một xeton đơn giản như butan-2-on phải đối xứng, hiđro hóa butan-2-on cho butan-2-ol, một phân tử không trùng vật-ảnh (phân tử có chứa cacbon bất đối). Nhưng trong phản ứng này, hiđro cộng vào nguyên tử cacbon và nguyên tử oxi của nhóm C = O từ hai phía (phía trên và phía dưới) với tốc độ như nhau tạo sản phẩm là những lượng bằng nhau của (*R*)-butan-2-ol và (*S*)-butan-2-ol tức là tạo thành biến thể raxemic (hình 6.21).



Hình 6.21 Phản ứng hiđro hóa butan-2-on tạo thành butan-2-ol raxemic

Thông thường ở trạng thái khí, lỏng và dung dịch, biến thể raxemic là một hỗn hợp gần như lý tưởng những lượng bằng nhau của các đồng phân đối quang. Do đó biến thể raxemic có cùng nhiệt độ sôi với các đối quang tinh khiết, chiết suất và tỷ khối ở trạng thái lỏng là giống nhau, cũng như phổ hồng ngoại ở trạng thái lỏng và ở dung dịch là trùng nhau. Sự đồng nhất này không thể áp dụng đối với trạng thái rắn (tinh thể), bởi vì lực giữa các tinh thể rất đặc thù và rất nhạy, kể cả khi thay đổi một chút về mặt hình học. Kết quả là ở trạng thái rắn ta cần phân biệt giữa hỗn hợp raxemic và hợp chất raxemic.

Hỗn hợp raxemic (hay conglomerat) là một hỗn hợp các tinh thể của dạng quay phải và tinh thể của dạng quay trái với lượng bằng nhau, nói cách khác khi hình thành tinh thể từ một dung dịch biến thể raxemic thì các dạng này kết tinh riêng rẽ. Thí dụ kết tinh lại (±) natri amoni tactrat bằng nước ở nhiệt độ thấp hơn 27°C ta được hỗn hợp raxemic. Trái lại khi hình thành **hợp chất raxemic** (hay raxemat) thì các phân tử đối quang kết hợp từng đôi một tạo thành tế bào cơ bản của tinh thể ; trong các tế bào này luôn có một lượng bằng nhau của các phân tử quay phải và quay trái. Thí dụ, kết tinh lại (±) natri amoni tactrat bằng nước ở nhiệt độ cao hơn 27°C ta được hợp chất raxemic. Một thí dụ khác là trường hợp rubiđi tactrat, chất này kết tinh lại ở trên 40°C cho hỗn hợp raxemic và ở nhiệt độ thấp hơn tạo thành hợp chất raxemic. Trong một số trường hợp sự thay đổi ái lực giữa những phân tử cùng dấu hoặc giữa những phân tử khác dấu theo nhiệt độ có thể giải thích bằng sự thay đổi số phân tử dung môi trong tinh thể. Thí dụ như natri amoni tactrat kết tinh dưới dạng hỗn hợp raxemic (dưới 27°C) với bốn phân tử nước. Hiển nhiên với sự thay đổi số lượng phân tử nước trong tinh thể cũng làm thay đổi sự kết hợp dễ dàng với nhau giữa những phân tử cùng dấu và những phân tử khác dấu.

Có thể dùng phổ hồng ngoại để phân biệt hợp chất raxemic và hỗn hợp raxemic. Chỉ có quang phổ của hợp chất raxemic là khác với quang phổ của đối quang. Mặt khác cũng có thể phân biệt hai dạng raxemic vừa nói trên bằng cách dùng giản đồ nóng chảy và giản đồ tính tan. Khi thêm một trong các đối quang tinh khiết vào hỗn hợp raxemic sẽ làm tăng nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp raxemic nhưng trong trường hợp các hợp chất raxemic thì khi thêm như vậy lại làm giảm nhiệt độ nóng chảy.

Người ta cũng còn biết một phương pháp nữa để phân biệt các dạng raxemic. Đó là phương pháp xác định tế bào tinh thể cơ bản bằng nhiễu xạ tia X. Tế bào tinh thể cơ bản của hợp chất raxemic có chứa những lượng bằng nhau của các phân tử của hai dạng đồng phân đối quang, còn tế bào cơ bản của hỗn hợp raxemic chỉ gồm các phân tử của một đối quang mà thôi.

6.2.2 Phương pháp tách riêng biến thể raxemic thành các đối quang

Như đã biết, rất nhiều hợp chất hóa học tham gia vào thành phần cơ thể động vật và thực vật là những đối quang tinh khiết. Do đó từ các cơ thể động vật và thực vật người ta có thể nhận được những chất quang hoạt, thí dụ các axit như axit tactric, axit lactic, axit malic v.v..., các bazơ như các ancaloit : quinin, cinchonin, bruxin, strichnin, v.v..., các ancol như menthol, bocneol và nhiều loại hợp chất hữu cơ khác nữa.

Khi thực hiện các chuyển hóa hóa học đối với những chất quang hoạt thiên nhiên, ta có thể thu được những chất khác và tính quang hoạt của chất đầu chỉ được bảo toàn nếu như trong quá trình chuyển hóa không đụng đến trung tâm bất đối (tức là không được làm đứt các liên kết nối với cacbon bất đối). Còn khi ta tổng hợp các hợp chất có nguyên tử cacbon bất đối đi từ các phân tử đối xứng nhờ các phản ứng hóa học thông thường thì các sản phẩm nhận được cũng không có tính quang hoạt, mặc dầu trong phân tử có chứa cacbon bất đối

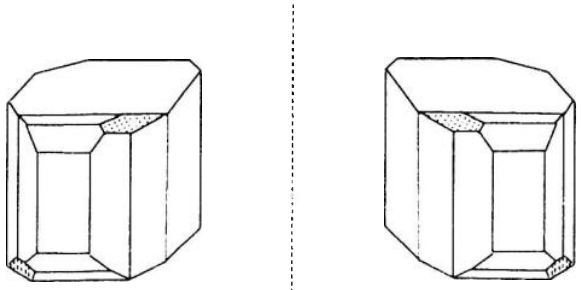
(biến thể raxemic). Do đó muốn có hợp chất quang hoạt, ta phải tách riêng biến thể raxemic thành đối quang, có những phương pháp tách riêng sau đây :

- Phương pháp nhặt riêng các tinh thể bất đối.
- Phương pháp hóa học dựa trên sự tạo thành các đồng phân lập thể không đối quang.
- Phương pháp sắc kí.
- Phương pháp hóa sinh.

a) Phương pháp nhặt riêng các tinh thể bất đối (phương pháp cơ học)

Như đã nói đến ở trên (x. hình 6.21) đối với hỗn hợp raxemic thường tồn tại các kiểu tinh thể riêng biệt của dạng (+) và dạng (–) đối xứng với nhau như vật và ảnh trong gương. Trong trường hợp kết tinh lại muối natri amoni tactrat trong nước ở nhiệt độ thấp hơn 27°C (Pasteur, 1848), rồi cho bay hơi chậm dung dịch và thu được những tinh thể lớn của muối này, dùng kẹp nhặt riêng được các tinh thể của *D*- và *L*-natri amoni tactrat (hình 6.22).

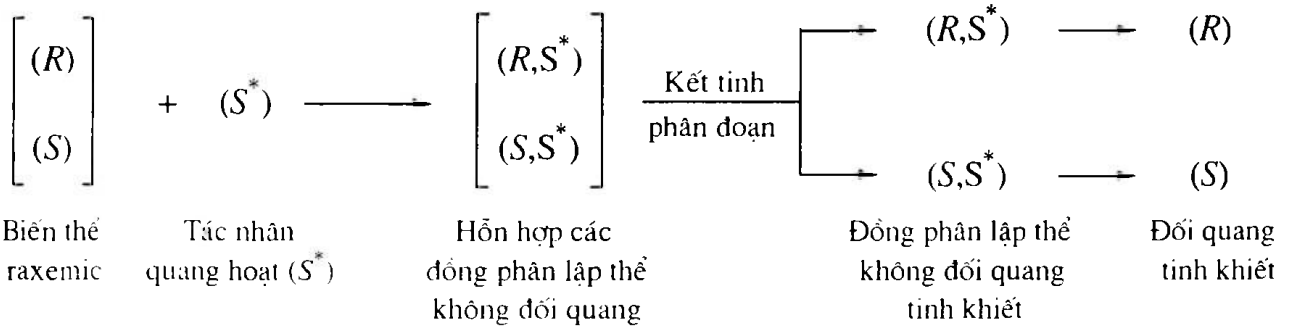
Vì lẽ phần lớn các biến thể raxemic đều kết tinh thành raxemat cho nên chỉ có một số ít hợp chất quang hoạt được tách riêng bằng phương pháp nhặt riêng các tinh thể bất đối xứng.



Hình 6.22 Các tinh thể *D*- và *L*-natri amoni tactrat

b) Phương pháp hóa học dựa trên sự tạo thành các đồng phân lập thể không đối quang

Đây là phương pháp quan trọng nhất dùng điều chế các hợp chất quang hoạt. Nếu như biến thể raxemic có nhóm chức axit thì có thể tạo muối với một bazơ quang hoạt, còn khi biến thể raxemic có chứa nhóm chức amin, thì tạo muối với axit quang hoạt. Giả thiết tác nhân quang hoạt (trong trường hợp này là bazơ hoặc axit) có cấu hình (S^*). Khi đó các muối tạo thành sẽ là hỗn hợp của đôi đồng phân lập thể không đối quang (R,S^*)- và (S,S^*)-



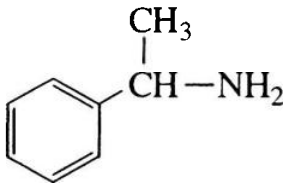
Dựa vào sự khác nhau về tính chất để tách riêng đôi đồng phân lập thể không đối quang bằng phương pháp kết tinh phân đoạn hoặc bằng phương pháp sắc kí, giai đoạn cuối cùng ta nhận được đối quang từ muối.

Để tách riêng các axit raxemic, người ta thường dùng các bazơ thiên nhiên là các ancaloit làm tác nhân quang hoạt. Tuy nhiên, ancaloit rất độc và đắt tiền, do đó người ta dùng các amin quang hoạt tổng hợp để thay thế, thí dụ 1-phenyletylamin.

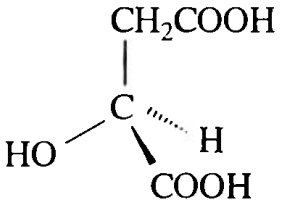
Để tách riêng các amin raxemic, người ta dùng các axit quang hoạt như axit tactric, axit aspactic, axit malic, axit camphosunfonic, v.v...

Dưới đây dẫn ra thí dụ về tách riêng 1-phenyletylamin raxemic thành các đối quang.

Để tách riêng amin raxemic ta cần phải dùng một tác nhân axit quang hoạt, như axit (*S*)-(−)-malic quang hoạt, một đối quang có sẵn từ nguồn thiên nhiên.

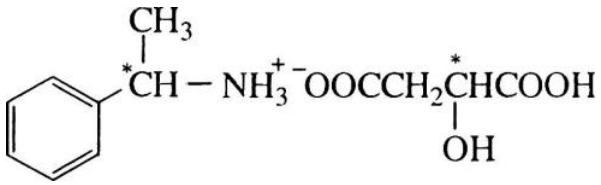


1-Phenyletylamin

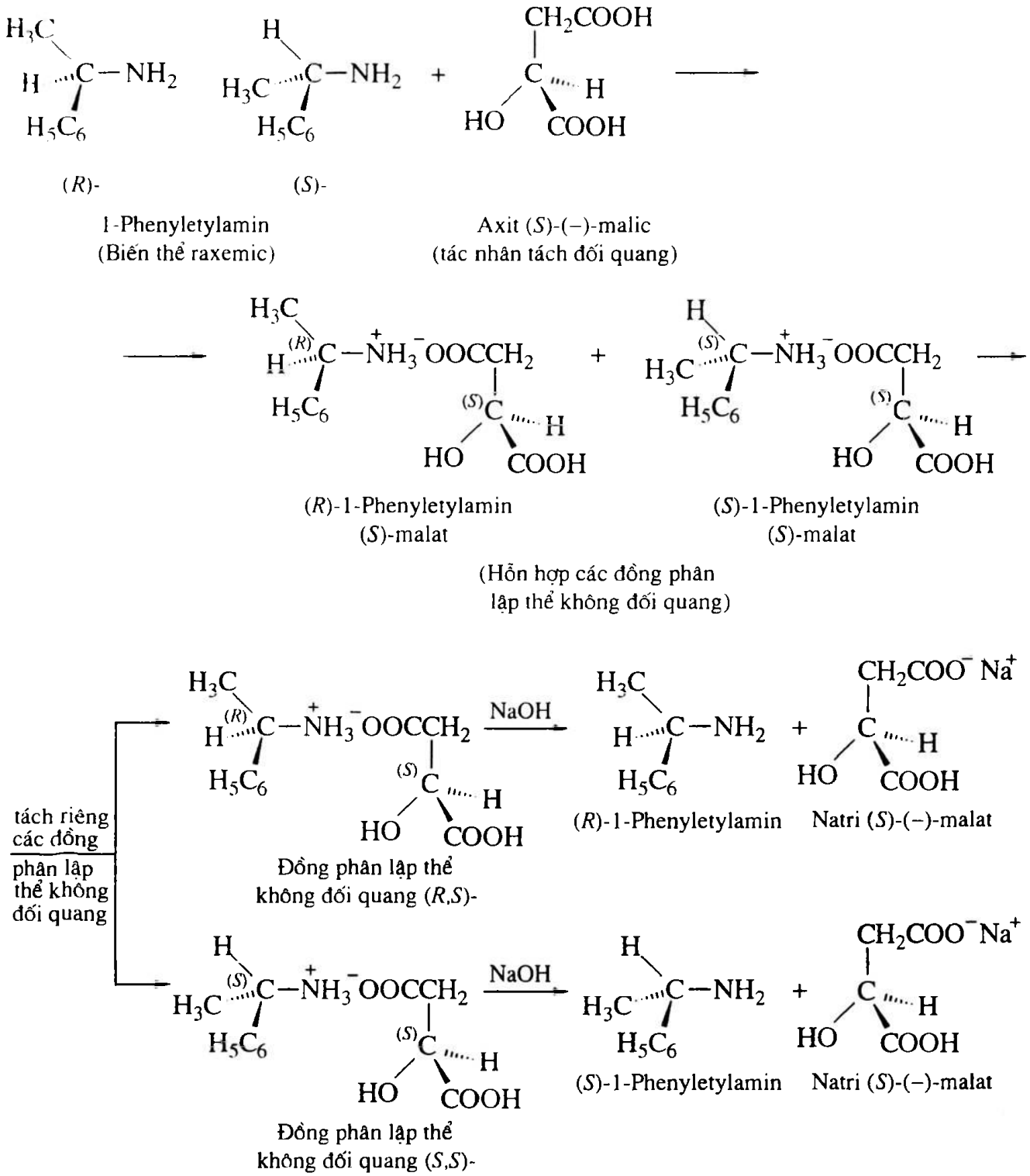


Axit (*S*)-(−)-malic

Axit malic có thể dễ dàng phản ứng với 1-phenyletylamin theo phản ứng axit-bazơ và tạo muối :



Muối này có hai trung tâm bất đối và có thể tồn tại dưới dạng bốn đồng phân lập thể. Tuy vậy, do chỉ dùng một đối quang của axit malic để tạo muối đã làm giảm số đồng phân lập thể từ bốn xuống hai. Hai đồng phân lập thể này không phải là những đối quang, bởi vì chúng không phải là ảnh gương của nhau. Chúng là những đồng phân lập thể không đối quang và có thể được tách riêng bằng kết tinh lại nhiều lần và tinh chế. Phản ứng của mỗi đồng phân lập thể không đối quang tinh khiết với dung dịch bazơ trong nước cho một đối quang tinh khiết của 1-phenyletylamin. Như vậy, phản ứng của (*R*)-1-phenyletylamoni (*S*)-malat với dung dịch nước của NaOH cho natri (*S*)-malat và (*R*)-1-phenyletylamin tinh khiết. Hai chất này dễ dàng được tách riêng bởi vì natri (*S*)-malat tan trong dung dịch nước, còn amin không tan, phân lớp và ở lớp trên. Khi một phản ứng tương tự được thực hiện với một đồng phân lập thể không đối quang khác, (*S*)-1-phenyletylamoni (*S*)-malat ta sẽ nhận được (*S*)-1-phenyletylamin. Những phản ứng dẫn ra dưới đây mô tả sự tách riêng 1-phenyletylamin raxemic thành đối quang.



c) Phương pháp sắc kí

Nếu cho biến thể raxemic đi qua cột nhồi chất hấp phụ quang hoạt, các đối quang đi qua cột với tốc độ khác nhau và như vậy các đối quang đã được tách riêng.

d) Phương pháp hóa sinh

Sự hoạt động của enzim rất đặc thù về mặt lập thể, do đó thường được ứng dụng để điều chế chất quang hoạt. Thí dụ, cho enzim acylase tác dụng lên N-axetyl-*DL*-methionin, N-axetyl-*L*-methionin bị thủy phân 1000 lần nhanh hơn N-axetyl-*D*-methionin, và như vậy khi phản ứng kết thúc có thể dễ dàng tách riêng *L*-methionin và N-axetyl-*D*-methionin.

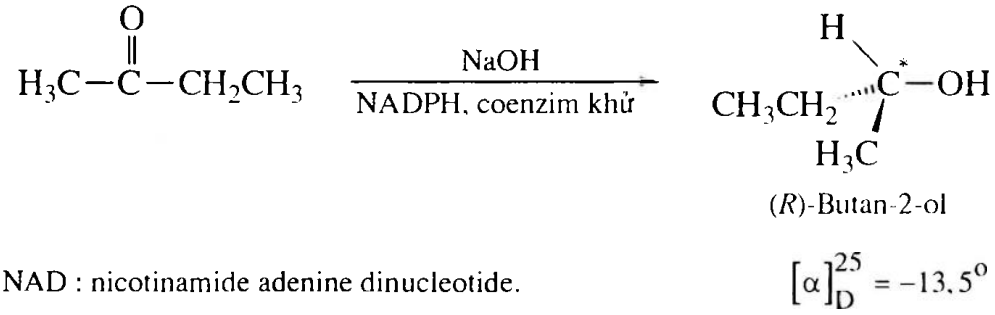
Phương pháp tách riêng biến thể raxemic nhờ enzim cho phép nhận được sản phẩm có độ tinh khiết quang hoạt cao, vì vậy được ứng dụng để điều chế amino axit quang hoạt.

6.2.3 Tổng hợp bất đối xứng

Ngoài phương pháp tách riêng biến thể raxemic thành đối quang, người ta còn biết một con đường nữa để điều chế chất quang hoạt. Đó là phương pháp tổng hợp bất đối xứng.

Thuật ngữ "tổng hợp bất đối xứng" dùng để chỉ những phản ứng hóa học mà ở đó từ những chất đầu không quang hoạt và không có chứa nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử có thể điều chế được phân tử chứa cacbon bất đối ở dạng quang hoạt.

Như vậy, có một ranh giới rõ rệt giữa việc điều chế các chất quang hoạt bằng tách riêng biến thể raxemic và bằng tổng hợp bất đối xứng. Sự tách riêng là sự phân chia raxemic sẵn có thành các đối quang riêng biệt nhờ tác dụng của tác nhân tách riêng bất đối xứng, còn tổng hợp bất đối xứng là sự xây dựng nên các đối quang mới với những lượng không bằng nhau từ một phân tử đối xứng, dưới tác dụng của một tác nhân hoặc xúc tác quang hoạt (còn gọi là tác nhân hay xúc tác bất đối xứng). Chẳng hạn như sự khử butan-2-on thành butan-2-ol raxemic (x. hình 6.21) có thể được thực hiện theo kiểu đặc thù lập thể bởi enzim. Ở đây chất đầu đối xứng được chuyển thành sản phẩm quang hoạt nhờ chất xúc tác quang hoạt. Enzim xúc tác chọn lọc cho sự cộng hợp hiđro chỉ vào một phía của liên kết đôi C = O.



(*R*)-Butan-2-ol

$[\alpha]_D^{25} = -13,5^o$

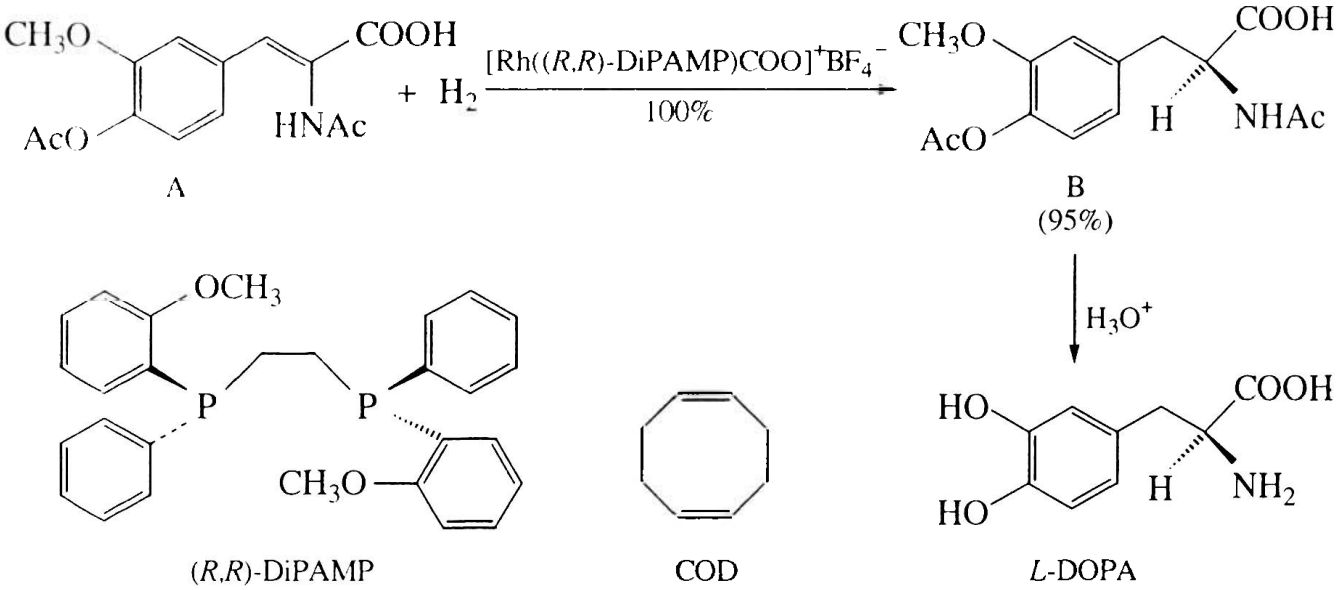
NAD : nicotinamide adenine dinucleotide.

NADH : dạng khử của NAD

NADPH : este photphat của NADH

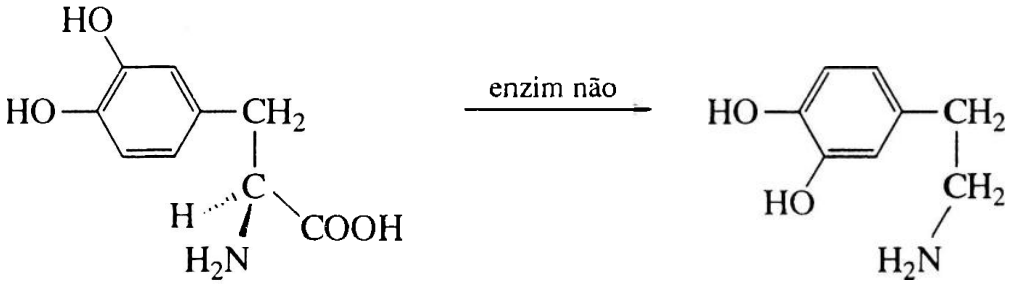
Các nhà hóa học đã bắt chước thiên nhiên, sử dụng các chất xúc tác bất đối cho tổng hợp bất đối xứng. Thí dụ, phức chất của rođi với ligan bất đối DiPAMP xúc tác cho phản ứng hiđro hóa chất đầu đối xứng enamit A đến *L*-DOPA có hoạt tính sinh học. Bởi vì chất xúc tác là bất đối xứng, do đó các trạng thái chuyển tiếp dẫn tới việc tạo thành hai đối quang của DOPA là các đồng phân lập thể không đối quang. Chúng khác nhau về mặt năng lượng, và trạng thái chuyển tiếp dẫn tới đối quang quay trái của sản phẩm được ưu tiên hơn và đây là phản ứng tổng hợp bất đối đầu tiên được đưa vào sản xuất ở quy mô công nghiệp (W. Knowles và R. Noyori)[*)].

[*)] *William S.Knowles (sinh 1917) nhà hóa học Hoa Kỳ, nghiên cứu trong lĩnh vực tổng hợp bất đối xứng (Tập đoàn Monsato, Hoa Kỳ). Giải thưởng Noben hóa học (2001) cùng với nhà hóa học Nhật Bản Ryoji Novori (sinh 1938) làm việc tại Đại học Nagoya Nhật Bản và nhà hóa học Hoa Kỳ K.Barry Sharpless (sinh 1941) nghiên cứu trong lĩnh vực oxi hóa dùng xúc tác bất đối xứng.*



Sơ đồ phản ứng tổng hợp *L*-DOPA bằng cách hiđro hóa dùng chất xúc tác bất đối xứng

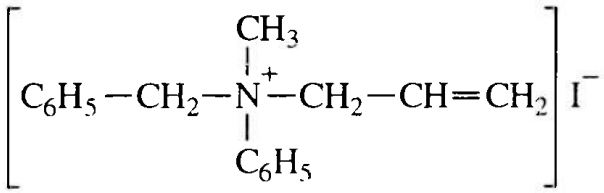
L-DOPA [*S*-(−)-DOPA] được dùng làm thuốc cho người bệnh Parkinson, chống lại sự thiếu hụt đopamin, một trong những máy phát nơron trong não. Bản thân đopamin không được dùng làm thuốc, bởi nó không đi qua được "hàng rào máu não", tức là không đi vào được dịch tủy từ dòng máu. *L*-DOPA thì khác hẳn, là một amino axit gần gũi với tyrosin, nó có thể đi qua "hàng rào máu não" vào dịch não tủy, ở đó nó chịu sự chuyển hóa bởi enzim thành đopamin. Chỉ có *L*-DOPA mới có thể chuyển thành đopamin, còn *D*-DOPA thì độc với người bệnh.



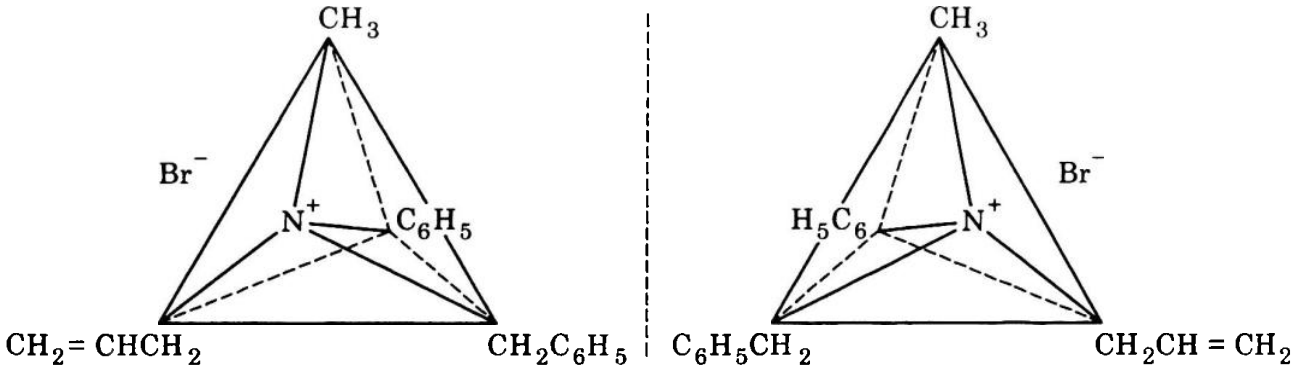
6.3 Đồng phân quang học của những hợp chất có chứa nitơ, photpho, lưu huỳnh và silic

Ngoài cacbon, còn có một số nguyên tố khác như nitơ, photpho, lưu huỳnh và silic cũng có thể đóng vai trò của các trung tâm bất đối xứng.

Chẳng hạn, người ta đã thành công trong việc tách riêng muối amoni bậc bốn alylbenzylmetylphenylamoni iođua thành các đồng phân đối quang nhờ dùng tác nhân tách riêng đối quang là axit (+)-3-bromocampho-3-sunfonic.

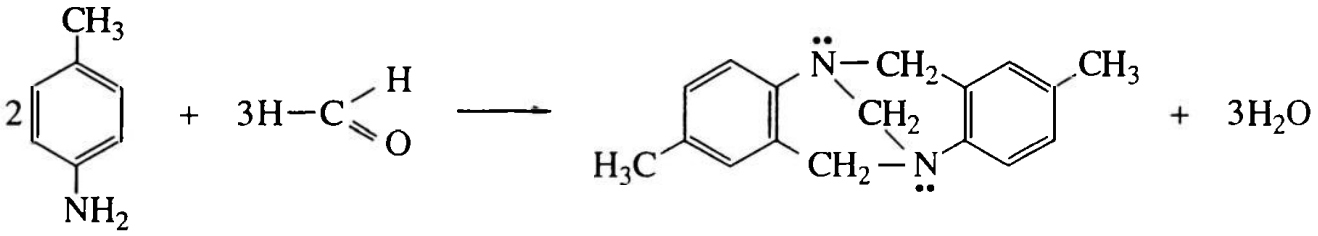


Alylbenzylmetylphenylamoni iođua



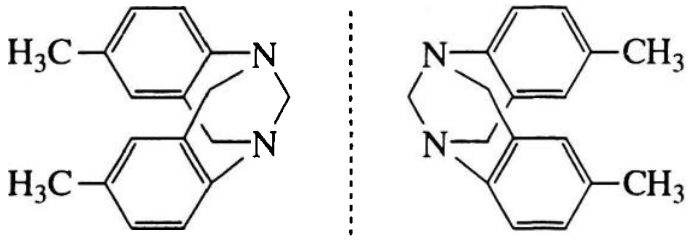
Cấu tạo tứ diện của hai đối quang của cation alylbenzylmetylphenylamoni bromua

Một thí dụ khác là bazơ Trogie được điều chế bằng cách cho *p*-toluiđin phản ứng với fomanđehit :



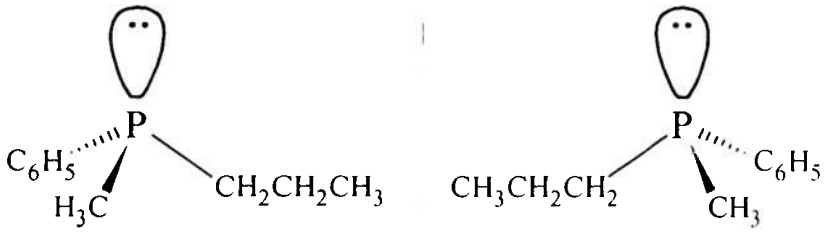
p-Toluiđin Bazơ Trogie

Ở bazơ Trogie, nguyên tử nitơ đóng vai trò trung tâm bất đối mà nguyên tử này được giữ chặt trong hệ vòng phức tạp, do đó không xảy ra raxemic hóa. Bazơ Trogie được tách riêng thành đối quang bằng phương pháp sắc kí cột, với cột nhồi *D*-lactozơ (Prelog, 1944). Độ quay cực riêng $[\alpha]_D^{17} + 287^o$. Hình 6.23 dẫn ra hai đối quang của bazơ Trogie

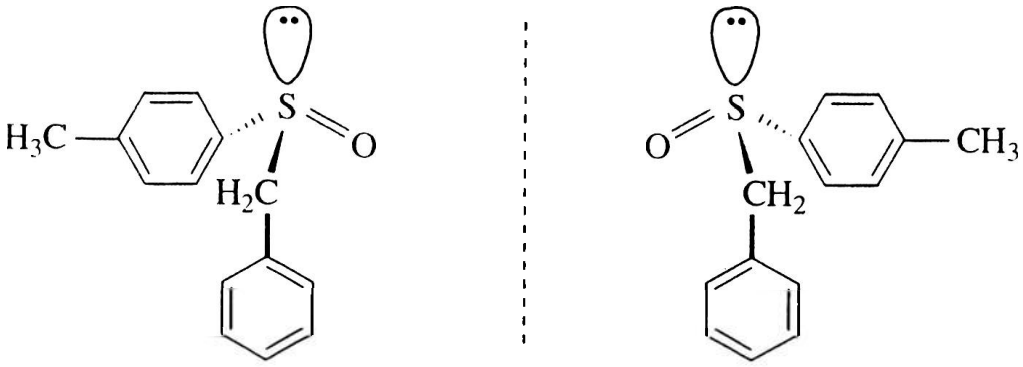


Hình 6.23 Hai đối quang của bazơ Trogie

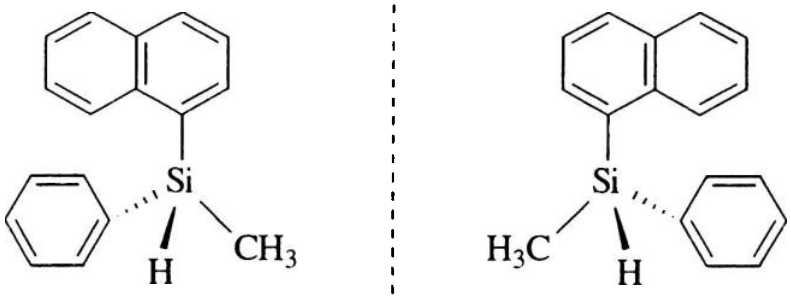
Tương tự như vậy, người ta cũng đã điều chế được các hợp chất photpho, lưu huỳnh và silic quang hoạt :



Metyl *n*-propyl phenylphotphin, $[\alpha]_D^{20} + 35^o$ và $- 35^o$



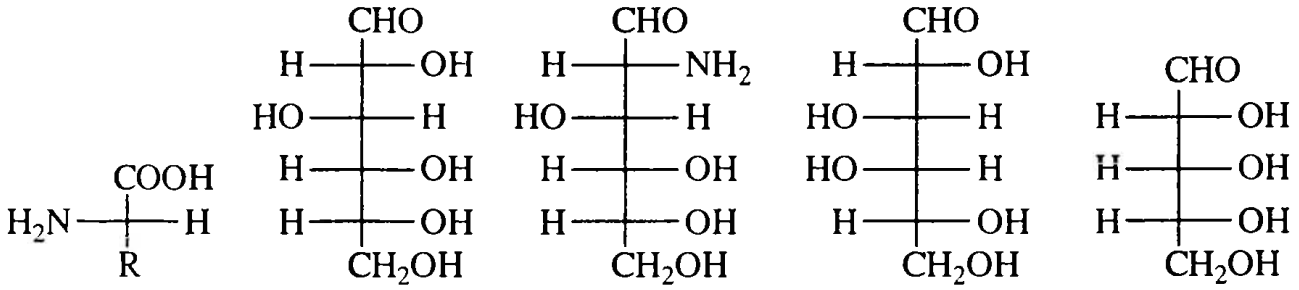
Benzyl *p*-tolylsunfoxit, $[\alpha]_D^{20}$ + 252° và – 252°



Metyl (1-naphtyl) phenylsilan, $[\alpha]_D^{20}$ +32° và – 32°

6.4 Tính đặc thù lập thể của các hợp chất có hoạt tính sinh học

Người ta đã tập hợp được một số khá lớn tài liệu thực tế nhằm giải thích mối liên quan giữa cấu tạo, cấu hình, cấu dạng của phân tử và hoạt tính sinh học của chúng. Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về hoạt tính sinh học của đồng phân lập thể các hợp chất thiên nhiên. Trước hết ta hãy xem xét hóa học lập thể của amino axit và cacbohiđrat, những "vật liệu xây dựng" chính của sự sống. Cơ sở của sự sống là protein, được xây dựng nên từ các *L*-amino axit ; trong khi đó, các gốc của *D*-amino axit lại chỉ có trong polipeptit của vi sinh vật. Các gốc cacbohiđrat tham gia vào thành phần các polisacarit và polime sinh học chủ yếu là thuộc dãy *D* :



Công thức chung của *L*-α-amino axit

D-Glucozơ

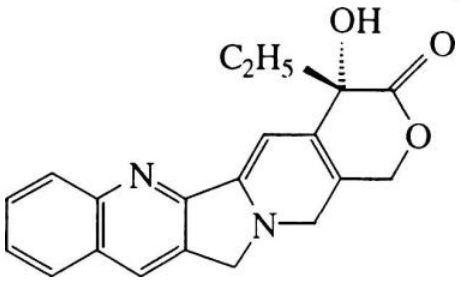
D-Glucozamin

D-Galactozơ

D-Ribozơ

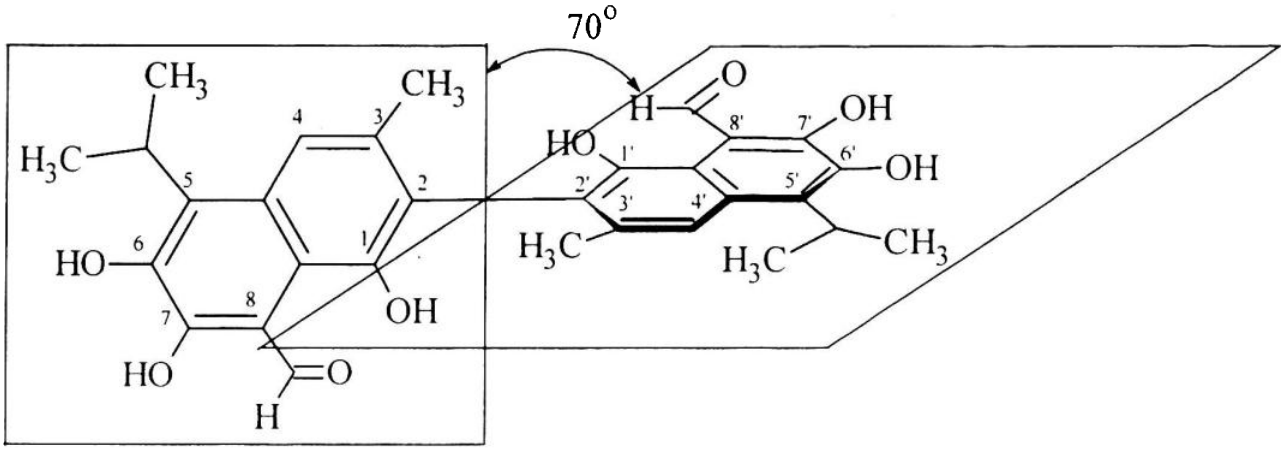
Trong số các đôi đồng phân đối quang của amino axit hoặc cacbohiđrat, chỉ có một đồng phân có hoạt tính sinh học.

a) Ancaloit **Camptothexin**, có chứa một lượng nhỏ (khoảng chừng 0,005%) trong vỏ và gỗ của cây *Camptotheca acuminata* mọc ở Tây Tạng. Trong phân tử ancaloit này có một nguyên tử cacbon bất đối, do đó tồn tại dưới dạng một đôi đối quang. Camptothexin với liều lượng nhỏ có thể ức chế sự phát triển của tế bào ung thư. Cơ chế tác dụng là ở chỗ nó ức chế sự tổng hợp axit đeoxiribonucleic nhưng không ảnh hưởng đến tổng hợp axit ribonucleic. Chỉ có (*S*)- Camptothexin có hoạt tính, còn hoạt tính của biến thể raxemic chỉ bằng một nửa của đồng phân *S*. Các dẫn xuất của Camptothexin mà không có nhóm hiđroxyl hoặc đã được thế bằng clo cũng không có hoạt tính.



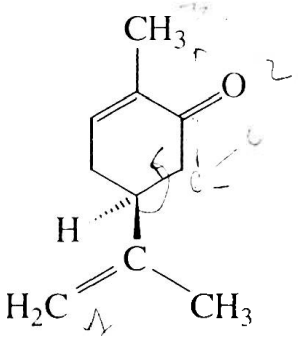
Camptothexin

b) Gossypol, sắc tố màu vàng, được phân lập từ hạt bông (Gossypium arboreum, họ Malvaceae) cũng như từ các cây khác thuộc họ này, đã được biết đến từ lâu do tính chống oxi hóa, vì vậy nó được dùng làm chất ổn định cho các monome vinylic. Do sự có mặt trong phân tử gossypol bốn nhóm thế ở các vị trí 1,3,1' và 3', làm xuất hiện sự cản quay xung quanh liên kết σ, nối các vòng naphtalen. Kết quả là gossypol có thể tồn tại ở hai dạng đồng phân đối quang. Góc nhị diện giữa các vòng naphtalen là 70°. Năm 1972, ở Trung Quốc đã phát hiện ra rằng (–)-gossypol ức chế sự sinh tinh trùng ; cơ chế tác dụng tránh thai là ở chỗ (–)-gossypol ức chế enzim lactađehyđrogenase tham gia vào các quá trình trao đổi chất ưa khí và kỵ khí xảy ra trong tinh dịch và sự khôi phục các tế bào của nó. Người ta cũng chứng minh được rằng biến thể raxemic chỉ có hoạt tính bằng 50% so với đồng phân quay trái, còn (+)-gossypol hoàn toàn không có hoạt tính. Tuy vậy, gossypol có độc tính nên không được dùng rộng rãi.

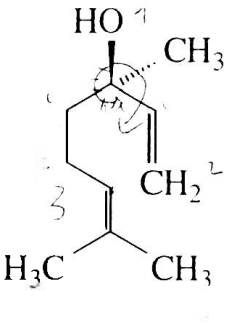


Gossypol

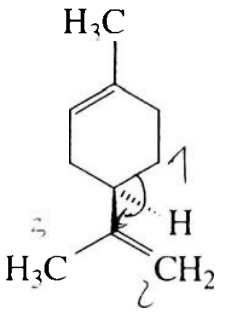
c) Những động vật và thực vật khác nhau có thể sản xuất ra các đồng phân lập thể của cùng một chất. Chẳng hạn như trong tinh dầu hồi hoang (caraway seed oil) có tới 60% (*S*)-(+)-cacvon, trong khi đó (*R*)-(−)-cacvon có tới 70% trong tinh dầu bạc hà. Còn có những thí dụ khác nữa, như trong tinh dầu hoa hồng có (*R*)-(−)-linalool, còn đồng phân S lại có trong tinh dầu cam. Tương tự như vậy, trong tinh dầu cam có (*R*)-(+)-limonen, còn đồng phân quay trái của nó lại có trong thành phần của tinh dầu thông.



(*R*)-(−)-Cacvon

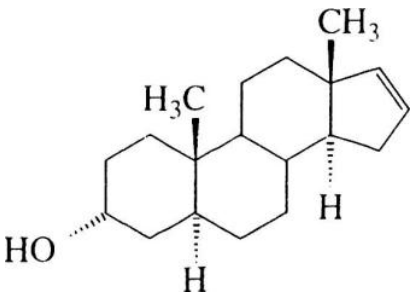


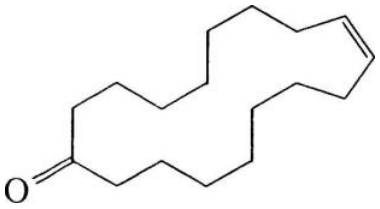
(*R*)-(−)-Linalool

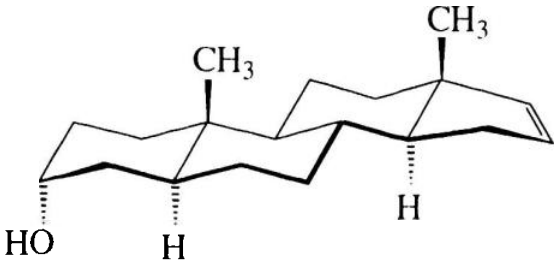


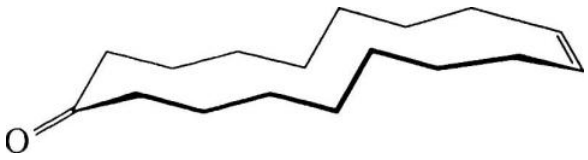
(*R*)-(+)-Limonen

Cấu dạng cũng có ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính sinh học của các chất. Mới nhìn hai hợp chất không giống nhau : Xibeton (một xeton vòng lớn) và androstenol (một steroit) lại có mùi giống hệt nhau. Nhưng khi nghiên cứu kỹ người ta thấy cấu dạng linh hoạt của xibeton lại giống với cấu dạng cứng nhắc của androstenol.









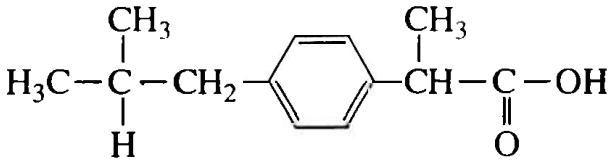
Androstenol

Xibeton

6.5 Thuốc quang hoạt (chiral drugs)

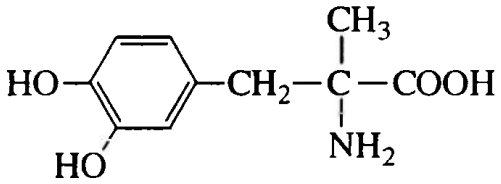
Mặc dầu phần lớn thuốc chữa bệnh là những phân tử bất đối xứng (phân tử không trùng vật - ảnh), nhưng thuốc thường được bán ở dạng raxemic (*R,S*), bởi vì việc tách biến thể raxemic thành các đối quang riêng biệt rất tốn kém và làm cho giá thuốc đắt lên nhiều.

Thuốc chỉ chứa một đối quang tốt hơn thuốc là biến thể raxemic. Như thuốc chống viêm **ibuprofen** chẳng hạn, chỉ đồng phân (*S*) có hoạt tính, đồng phân (*R*) không có tác dụng chống viêm, mặc dầu đồng phân (*R*) có thể chuyển hóa chậm thành đồng phân (*S*), thuốc được bào chế từ đồng phân (*S*) có hiệu lực nhanh hơn nhiều so với biến thể raxemic.

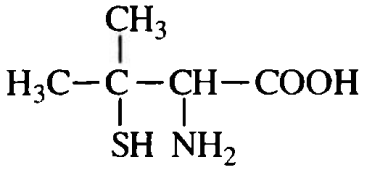


Ibuprofen

Thuốc chữa cao huyết áp **metyldopa** (Aldomet) cũng chỉ đồng phân (*S*) có hoạt tính chữa bệnh.



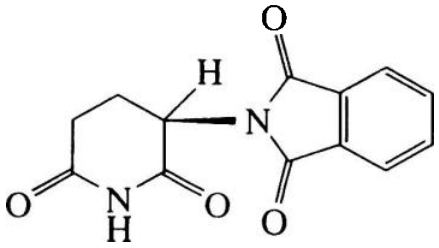
Metyldopa



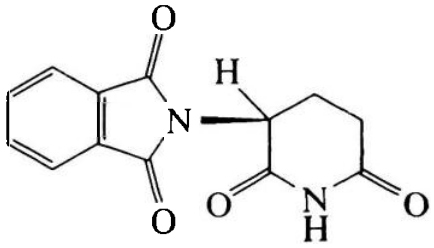
Penicillamin

Cũng tương tự như thế, chỉ có (*S*)-**penicillamin** là được dùng làm thuốc chữa bệnh viêm khớp, còn đồng phân (*R*) không những không có tác dụng chữa bệnh mà còn có độc tính cao.

Hoạt tính của thuốc có chứa các trung tâm bất đối đôi khi cũng gây những hậu quả nghiêm trọng. Bằng chứng là một thời gian dài trước năm 1963, **thalidomit** được dùng làm thuốc chống bệnh trầm uất, hoặc làm thuốc điều trị chứng nôn nghén ở phụ nữ mang thai. Nhưng từ năm 1963, người ta đã phát hiện ra rằng nhiều trẻ em sinh ra bị dị tật là do người mẹ đã uống thalidomit khi mang thai.



(*R*)-Thalidomit



(*S*)-Thalidomit

Sở dĩ xảy ra sự việc đáng tiếc nêu trên là do thuốc bán ngoài thị trường được bào chế từ (*R,S*)-thalidomit, mặc dầu chỉ có đồng phân (*R*) có tác dụng chữa bệnh, còn đồng phân (*S*) được phát hiện là có tính gây đột biến dẫn đến dị tật ở trẻ em. Vì vậy, hiện nay thalidomit được dùng để chữa phong hủi với những quy định nghiêm ngặt. Ngoài ra, nó cũng được nghiên cứu để điều trị viêm khớp, ung thư não và cả AIDS nữa.

Chương 7

PHƯƠNG PHÁP PHỔ VÀ CẤU TẠO HỢP CHẤT HỮU CƠ

Một trong những nhiệm vụ quan trọng của hóa học hữu cơ là xác định cấu trúc các hợp chất chưa biết (thiên nhiên hoặc tổng hợp).

Cho đến giữa thế kỷ 20, cấu trúc của một hợp chất chưa biết được xác định nhờ sử dụng những thông tin thu được từ các phản ứng hóa học. Những thông tin này bao gồm sự nhận biết các nhóm chức bằng các phép thử hóa học, cùng với kết quả của các phản ứng thoái biến, trong đó hợp chất được phân cắt thành các mảnh nhỏ hơn, dễ nhận biết hơn. Để chứng minh sự có mặt của liên kết đôi trong anken, người ta dùng phản ứng hiđro hóa xúc tác, còn việc xác định vị trí của liên kết đôi lại dùng phản ứng ozon phân. Sau khi xem xét các dữ kiện thu được, người ta đưa ra cấu trúc dự kiến. Việc xác định cấu trúc được thực hiện hoặc bằng cách chuyển hóa hợp chất thành một hợp chất nào đó đã biết, hoặc bằng con đường tổng hợp toàn phần.

Từ những năm 50 của thế kỷ 20, cùng với phương pháp hóa học cổ điển, người ta sử dụng rộng rãi phương pháp công cụ xác định cấu trúc. Đây thực sự là một cuộc cách mạng trong thực hành hóa học hữu cơ. Các công cụ không chỉ giúp đỡ nhà hóa học hữu cơ làm việc nhanh hơn, mà quan trọng hơn còn cho phép họ làm được những điều mà trước đây không làm được, như phân tích những hỗn hợp phức tạp của các hợp chất rất gần nhau ; mô tả cấu trúc của các phân tử một cách chi tiết mà trước đây không hình dung được ; phát hiện, nhận dạng và đo nồng độ của các chất trung gian có đời sống ngắn mà sự tồn tại của nó trước đây chỉ là sự suy đoán.

Các công cụ có liên quan trực tiếp đến cấu trúc là các quang phổ kế (máy đo phổ). Những kĩ thuật quan trọng nhất trong số đó là phổ hồng ngoại (IR), phổ tử ngoại - khả kiến (UV-VIS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ khối lượng (MS). Mặc dù đa dạng, tất cả các kĩ thuật này đều dựa trên sự hấp thụ năng lượng của phân tử và đều khảo sát cách phân tử đáp lại sự hấp thụ năng lượng đó như thế nào. Trong chương này, khi mô tả những kĩ thuật trên chúng ta sẽ nhấn mạnh đến việc sử dụng chúng để làm nhiệm vụ xác định cấu trúc. Chúng ta bắt đầu đề cập một cách ngắn gọn về bản chất của bức xạ điện từ, một vấn đề nền tảng cho sự hiểu biết các cơ sở vật lí mà phổ phân tử phụ thuộc vào.

7.1 Các nguyên lí của phổ phân tử : Bức xạ điện từ

Bức xạ điện từ, thí dụ ánh sáng khả kiến, được coi là có bản chất hai mặt. Nó có tính chất của cả hạt và sóng. Hạt được gọi là **photon** và mỗi hạt có năng lượng được gọi là **lượng tử**. Năm 1900, nhà vật lí người Đức Max Planck đã thiết lập mối liên hệ giữa năng lượng photon và tần số của nó bằng biểu thức :

$$E = h\nu$$

trong đó E và ν là năng lượng và tần số tương ứng của photon. Đơn vị của tần số trong hệ SI là 1/giây (s^{-1}), mà được đặt tên là *hertz* để tưởng nhớ nhà vật lí thế kỉ 19 Heinrich R. Hertz. Hằng số tỉ lệ *h* gọi là *hằng số Planck* và có giá trị :

$$h = 6{,}62 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$$

Phương trình Planck biểu thị năng lượng của photon với đơn vị erg ; 1 erg trên phân tử bằng $6{,}0 \times 10^{13}$ kJ/mol ($1{,}44 \times 10^{13}$ kcal/mol).

Bức xạ điện từ lan truyền với tốc độ ánh sáng. Tốc độ ánh sáng là $3{,}0 \times 10^{8}$ m/s và bằng tích của tần số ν và bước sóng λ :

$$c = \nu\lambda$$

Phạm vi năng lượng photon được gọi là phổ điện từ và được dẫn ra ở bảng 7.1. Ánh sáng khả kiến chiếm một vùng rất nhỏ của phổ điện từ, bao gồm các tia từ 4.10^{-7} m (tím) đến 8.10^{-7} m (đỏ). Khi xem bảng 7.1 cần nhớ hai mối liên hệ sau :

Bảng 7.1 Phổ electron

Tần số cao	3×10^{22}	Tia vũ trụ	10^{-14}	Bước sóng ngắn
	3×10^{21}	Tia γ	10^{-13}	Năng lượng cao
(Năng lượng cao)	3×10^{20}		10^{-12}	
	3×10^{19}	Tia X	10^{-11}	
	3×10^{18}		10^{-10}	
	3×10^{17}	Ánh sáng	10^{-9}	
	3×10^{16}	cực tím	10^{-8}	
	3×10^{15}		10^{-7}	
	3×10^{14}	Ánh sáng nhìn thấy	10^{-6}	
	3×10^{13}		10^{-5}	
	3×10^{12}	Bức xạ hồng ngoại	10^{-4}	
	3×10^{11}		10^{-3}	
	3×10^{10}	Vi sóng	10^{-2}	
	3×10^{9}		10^{-1}	
	3×10^{8}	Sóng radio	10^{0}	
	3×10^{7}		10^{1}	Bước sóng dài
Tần số thấp	3×10^{6}		10^{2}	
(Năng lượng thấp)	3×10^{5}		10^{3}	Năng lượng thấp
Tần số (ν) tính bằng hertz		Bước sóng (λ) tính bằng mét		

1. Tần số tỉ lệ nghịch với bước sóng, tần số càng lớn bước sóng càng ngắn

2. Năng lượng tỷ lệ với tần số ; bức xạ điện từ với tần số cao có năng lượng lớn hơn bức xạ với tần số thấp

Tuỳ thuộc vào nguồn bức xạ, photon có thể có năng lượng rất lớn ; tia vũ trụ và tia X là những dòng photon có năng lượng cao. Sóng radio có năng lượng tương đối thấp. Bức xạ tử ngoại có năng lượng cao hơn vùng tím của ánh sáng khả kiến. Khi một phân tử chịu bức xạ điện từ, nó có thể hấp thụ photon và như vậy làm tăng năng lượng của nó với số lượng bằng năng lượng của photon. Các phân tử có tính lựa chọn cao đối với tần số của bức xạ mà chúng hấp thụ. Một phân tử chỉ hấp thụ các photon với những tần số nhất định đặc trưng. Năng lượng photon xác định mà một phân tử hấp thụ phụ thuộc vào cấu trúc phân tử và có thể được đo lường bằng các thiết bị gọi là máy quang phổ. Các dữ liệu thu được là những chỉ dẫn rất nhạy về cấu trúc phân tử và là một cuộc cách mạng trong thực hành hóa học phân tích.

7.2 Các trạng thái năng lượng của phân tử

Trong lĩnh vực quang phổ, khi xác định trạng thái năng lượng của phân tử người ta chú ý tới ba dạng năng lượng sau :

1) *Năng lượng electron* phụ thuộc vào sự phân bố electron. Biến thiên năng lượng electron gắn liền với sự chuyển dời electron từ obitan phân tử này đến obitan phân tử khác, chẳng hạn từ HOMO lên LUMO.

2) *Năng lượng dao động* đặc trưng cho dao động của các nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng của chúng trong phân tử.

3) *Năng lượng quay* liên quan đến sự quay của phân tử xung quanh những trục nào đó của phân tử.

Cả ba dạng năng lượng kể trên đều được lượng tử hoá, nghĩa là chỉ có thể biến thiên một cách gián đoạn. Trong sự gần đúng bậc nhất, người ta thường coi năng lượng của phân tử là tổng của năng lượng electron (E_{el}), năng lượng dao động (E_{dd}) và năng lượng quay (E_{qy}), tức là xem ba dạng năng lượng trên như những số hạng độc lập :

$$E = E_{el} + E_{dd} + E_{qy}$$

Thực ra ba dạng chuyển động ứng với ba dạng năng lượng trên không độc lập nhau mà có tương tác với nhau. Chẳng hạn, khi phân tử quay nhanh, do ảnh hưởng của lực li tâm, các nguyên tử phải dãn ra xa nhau hơn, như thế đã làm thay đổi những đặc trưng của dao động. Tuy nhiên để đơn giản, người ta vẫn sử dụng công thức gần đúng nêu trên. Khi đó sự biến thiên năng lượng của phân tử được coi như là tổng của các biến thiên của mỗi dạng năng lượng :

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{dd} + \Delta E_{qy}$$

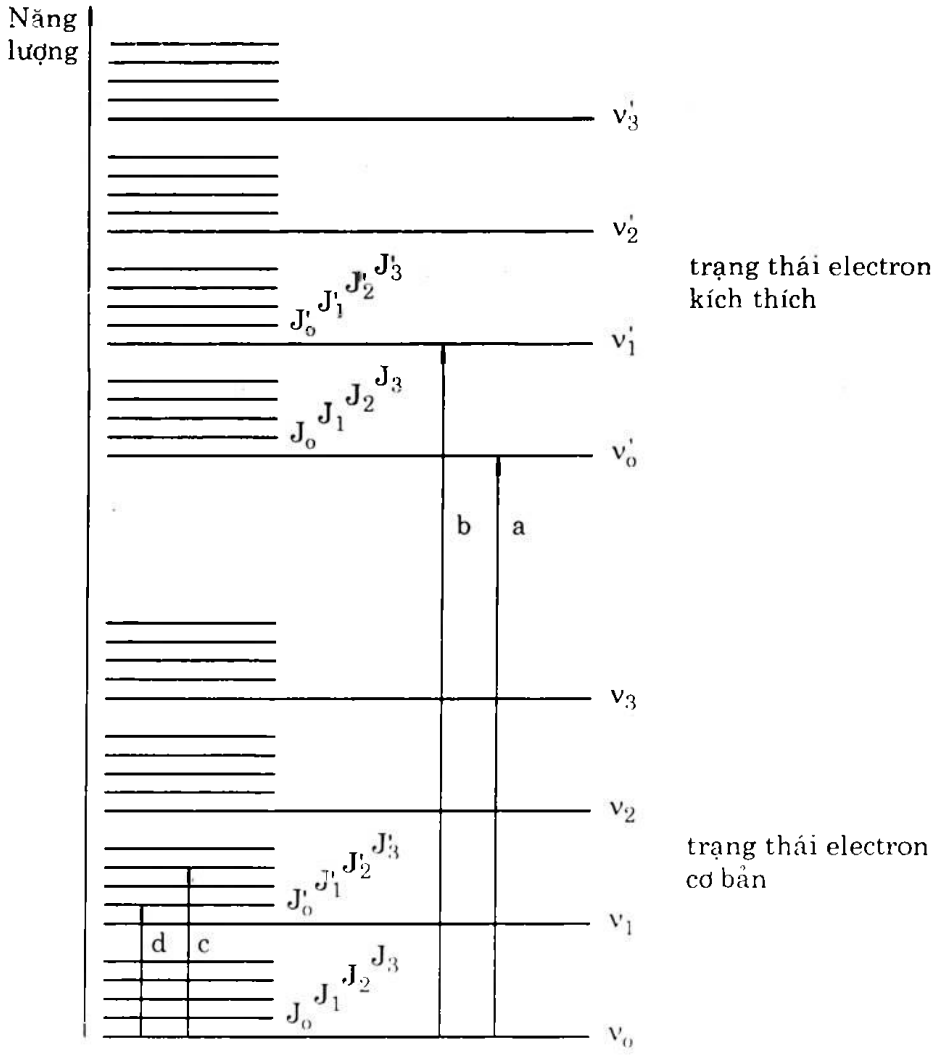
Biến thiên năng lượng electron luôn lớn hơn biến thiên năng lượng dao động (khoảng 10 đến 100 lần). Biến thiên năng lượng dao động lại còn lớn hơn năng lượng quay rất nhiều (khoảng 100 đến 1000 lần) :

$$\Delta E_{el} > \Delta E_{dd} >> \Delta E_{qy}$$

Hình 7.1 trình bày sự phân bố các mức năng lượng của phân tử hai nguyên tử : các mức năng lượng quay (kí hiệu là J_0, J_1, J_2, ...) ở rất xít nhau ; các mức năng lượng dao động (kí hiệu là ν_0, ν_1, ν_2,...) ở xa nhau hơn ; còn các trạng thái năng lượng electron thì phân bố xa nhau hơn nữa. Mỗi trạng thái electron (cơ bản hoặc kích thích) bao gồm một số trạng thái dao động khác nhau, đến lượt nó, mỗi trạng thái dao động lại bao gồm một số trạng thái quay khác nhau. Vì thế sự chuyển mức năng lượng electron luôn kèm theo biến thiên năng lượng dao động và năng lượng quay (mũi tên a và b trên hình 7.1) ; sự chuyển mức giữa các trạng thái dao động luôn kèm theo biến thiên năng lượng quay (mũi tên c và d trên hình 7.1).

Phân tử chỉ hấp thụ những bức xạ có năng lượng phù hợp với biến thiên giữa các trạng thái năng lượng của nó. Tần số của những lượng tử năng lượng bị hấp thụ luôn tuân theo điều kiện tần số của Bo (Bohr) :

$$\Delta E = h\nu$$



Hình 7.1 Các trạng thái năng lượng của phân tử hai nguyên tử

Các bức xạ có năng lượng thấp như sóng cực ngắn hoặc hồng ngoại xa chỉ gây ra sự thay đổi trạng thái quay của phân tử. Do đó, khi kích thích phân tử bằng bức xạ trong vùng vi sóng hoặc vùng hồng ngoại xa (năng lượng khoảng 0,15 – 2,5 kJ/mol) ta sẽ thu được *phổ quay thuần tuý*. Phổ quay thuần tuý gồm các vạch rất sít nhau và cách đều nhau, mỗi vạch có tần số :

$$\nu_{qy} = \Delta E_{qy}/h$$

Khi hấp thụ bức xạ ở vùng hồng ngoại gần (năng lượng cỡ 1,5 – 50 kJ/mol), trạng thái dao động bị kích thích (trạng thái electron vẫn chưa bị thay đổi), những lượng tử năng lượng tương ứng có tần số :

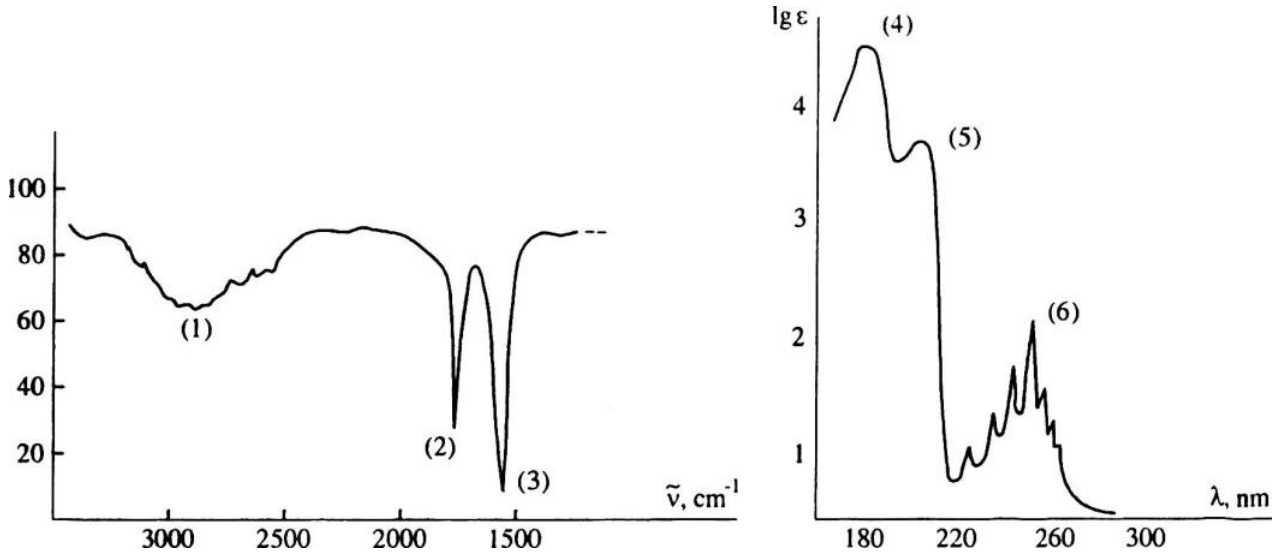
$$\nu_{dđ} = \Delta E_{dđ}/h$$

Vì $\Delta E_{dđ} >> \Delta E_{qy}$ nên cùng với biến thiên năng lượng dao động luôn kèm theo biến thiên năng lượng quay (mũi tên c và d trên hình 7.1). Vì thế ta không thu được phổ dao động thuần tuý mà thu được *phổ dao động quay* thường vẫn được gọi đơn giản là phổ dao động. Phổ này ghi lại sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại bởi phân tử do đó còn được gọi là *phổ hồng ngoại*. Do kết quả chồng chất những lượng tử quay lên những lượng tử dao động, ở phổ hồng ngoại ta không thu được các vạch mảnh như ở phổ quay thuần tuý, mà thu được các đám vạch với các tần số $\nu = \nu_{dđ} + \nu_{qy}$. Mỗi đám vạch họp thành một *vân hấp thụ* (*dải hấp thụ*) trên đó thường có một hay một vài đỉnh gọi là *pic* (peak) (hình 7.1).

Nếu phân tử hấp thụ bức xạ khả kiến hoặc bức xạ tử ngoại (năng lượng cỡ hàng trăm kJ/mol) thì năng lượng electron của chúng bị thay đổi. Nếu chỉ có trạng thái electron thay đổi thì vạch hấp thụ tương ứng sẽ có tần số :

$$\nu_{el} = \Delta E_{el}/h$$

Tuy nhiên, đồng thời với sự thay đổi trạng thái electron luôn có cả sự thay đổi trạng thái dao động và trạng thái quay (mũi tên a và b ở hình 7.1) nên ta không thu được các vạch với tần số ν_{el} mà thu được các đám vạch với các tần số $\nu = \nu_{el} + \nu_{dd} + \nu_{qy}$. Mỗi đám vạch họp thành một *vân hấp thụ* (dải hấp thụ, băng hấp thụ) mà điểm cực đại thường được chọn để đặc trưng cho cả vân phổ. Trong nhiều trường hợp trên vân phổ có thể thấy rõ nhiều đỉnh khác nhau, đó là biểu hiện sự tổ hợp với các trạng thái dao động khác nhau (hình 7.2). Phổ thu được trong trường hợp này được gọi là *phổ tử ngoại - khả kiến*. Nguồn gốc của phổ tử ngoại - khả kiến, như đã trình bày, là do electron hấp thụ năng lượng bức xạ chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích, do vậy phổ này còn được gọi là *phổ hấp thụ electron* hoặc gọn hơn là *phổ electron*.



Hình 7.2 (1) Vân hấp thụ hồng ngoại của các nhóm OH, CH ở axit axetylsalixylic ;
(2) Vân hấp thụ hồng ngoại của các nhóm C = O ở axit axetylsalixylic ;
(4), (5), (6) Các vân hấp thụ tử ngoại của benzen.

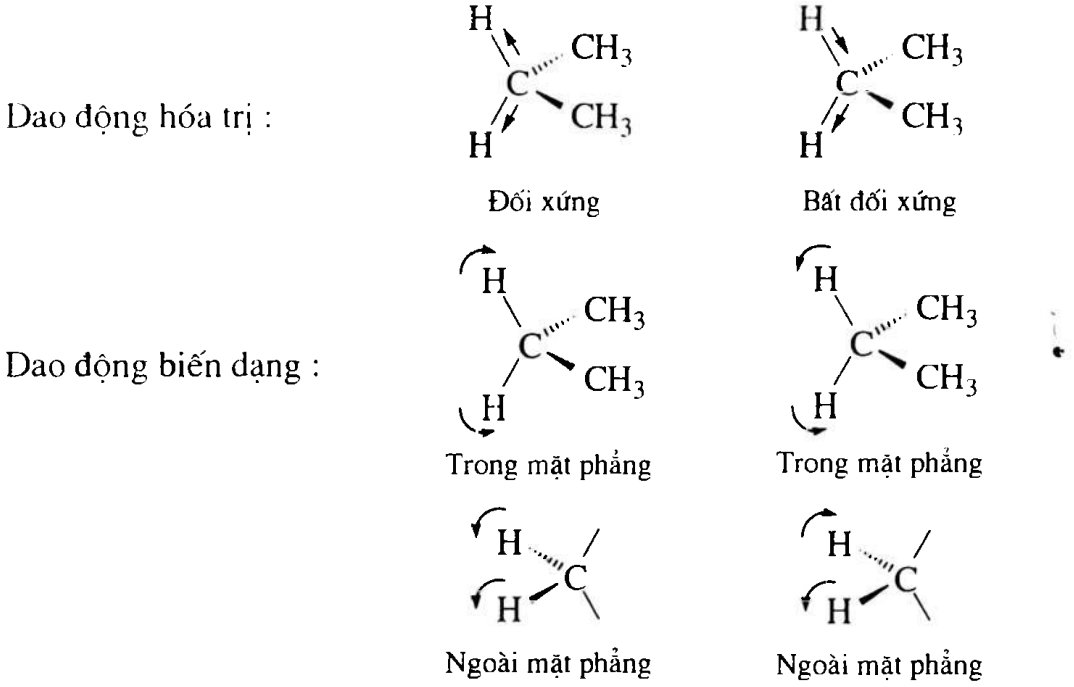
7.3 Phổ hồng ngoại

Trong số các tính chất của hợp chất hữu cơ, phổ hồng ngoại cho nhiều thông tin nhất về cấu trúc của hợp chất.

Các nguyên tử trong phân tử dao động không ngừng làm cho độ dài các liên kết dãn ra, co lại và góc giữa các liên kết cũng bị thay đổi. Những thay đổi dao động của phân tử được gây nên bởi sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại : ánh sáng nằm ở dưới tia đỏ của phổ khả kiến (tần số thấp hơn, bước sóng dài hơn, năng lượng thấp hơn).

Bức xạ hồng ngoại bao gồm một phần của phổ điện từ (hình 7.1), đó là vùng bước sóng khoảng từ 10^{-4} đến 10^{-6} m. Nó nằm giữa vi sóng và ánh sáng khả kiến. Phần của vùng hồng ngoại được sử dụng nhiều nhất để xác định cấu trúc nằm giữa $2{,}5\times10^{-4}$ và 16×10^{-6} m. Hai đại lượng được sử dụng phổ biến trong phổ hồng ngoại là bước sóng đo bằng micromet và số sóng (cm^{-1}). Một micromet (μm) bằng 10^{-6} m và phổ hồng ngoại được ghi ở vùng từ 2,5 μm đến 16 μm. Số sóng là giá trị nghịch đảo của cm (cm^{-1}), do vậy vùng từ 2,5 μm đến 16 μm ứng với từ 4000 đến 650 cm^{-1}. Ưu điểm của việc dùng số sóng là chúng tỉ lệ thuận với năng lượng, trong khi đó bước sóng tỉ lệ nghịch với năng lượng. Như vậy, 4000 cm^{-1} là đầu mút - năng lượng cao của thang, còn 650 cm^{-1} là đầu mút - năng lượng thấp.

Bức xạ điện từ trong vùng 4000 đến 650 cm^{-1} ứng với sự phân tách giữa các *trạng thái năng lượng dao động* trong phân tử hữu cơ. Hấp thụ photon trong bức xạ hồng ngoại kích thích phân tử từ trạng thái dao động thấp nhất, hay cơ bản, lên trạng thái dao động cao hơn. Những dao động này bao gồm dạng hóa trị và biến dạng được minh hoạ cho nhóm metylen ở hình 7.3. Một phân tử có thể có nhiều dạng dao động khác nhau và phổ hồng ngoại của các phân tử khác nhau thì cũng khác nhau, tương tự như sự khác nhau của vân ngón tay. Sự chồng khít lên nhau của phổ hồng ngoại thường được làm dẫn chứng cho hai hợp chất giống nhau.



Hình 7.3 Các dao động hóa trị và biến dạng của nhóm metylen

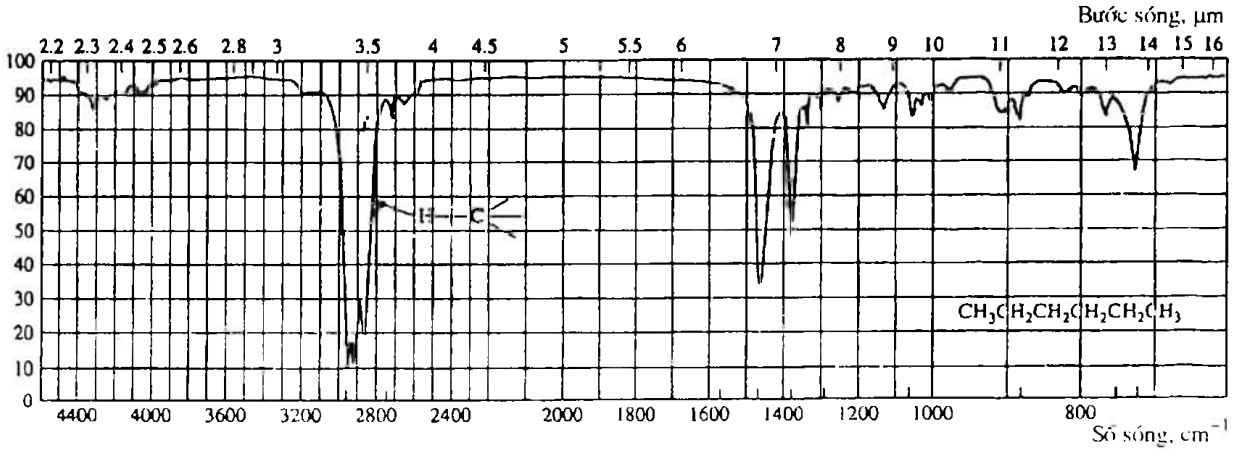
Một phổ hồng ngoại điển hình như của hexan ở hình 7.4 được thể hiện như là một dãy pic hấp thụ với các dạng và cường độ biến thiên. Hầu hết các hợp chất hữu cơ có pic hoặc nhóm pic ở gần 3000 cm^{-1} vì đó là vùng hấp thụ của dao động hóa trị C – H. Các pic ở 1460, 1380 và 725 cm^{-1} là do các dao động biến dạng khác nhau.

Phổ hồng ngoại có thể ghi trên mẫu đo bất kì ở thể hơi, thể lỏng tinh khiết, trong dung dịch hoặc ở trạng thái rắn. *Ở thể hơi* : hơi được đưa vào một ống đặc biệt, dài khoảng 10 cm, hai đầu ống được đậy kín bằng tấm NaCl. Phổ ở hình 7.4 được ghi ở dạng nguyên chất, tức là *chất lỏng tinh khiết*. Nhỏ một giọt nhỏ *n*-hexan vào giữa hai tấm NaCl phẳng để có một màng mỏng 0,01 – 0,1 mm, ta gọi là màng lỏng. *Trong dung dịch* : hoà tan chất nghiên cứu vào dung môi thích hợp như cacbon tetraclorua hay clorofom với nồng độ 1 – 5%. Đưa dung dịch vào cuvet với bề dày 0,1 – 1 mm có cửa sổ bằng NaCl. Cuvet thứ hai giống hệt cuvet thứ nhất nhưng chứa dung môi nguyên chất, dùng để so sánh. Đối với *chất rắn*, đơn giản nhất là nghiền nhỏ 1 mg chất với vài giọt parafin lỏng (nujol) sau đó ép khối nhão thu được giữa hai tấm NaCl. Nujol có tác dụng làm giảm sự tán xạ ánh sáng do những hạt rắn gây ra. Một phương pháp khác thường hay được dùng là nghiền nhỏ chất nghiên cứu với lượng KBr lớn gấp từ 10 – 100 lần rồi nén hỗn hợp thành những viên dẹt. Viên thu được gần như trong suốt và chất trộn trong đó được phân tán đồng đều.

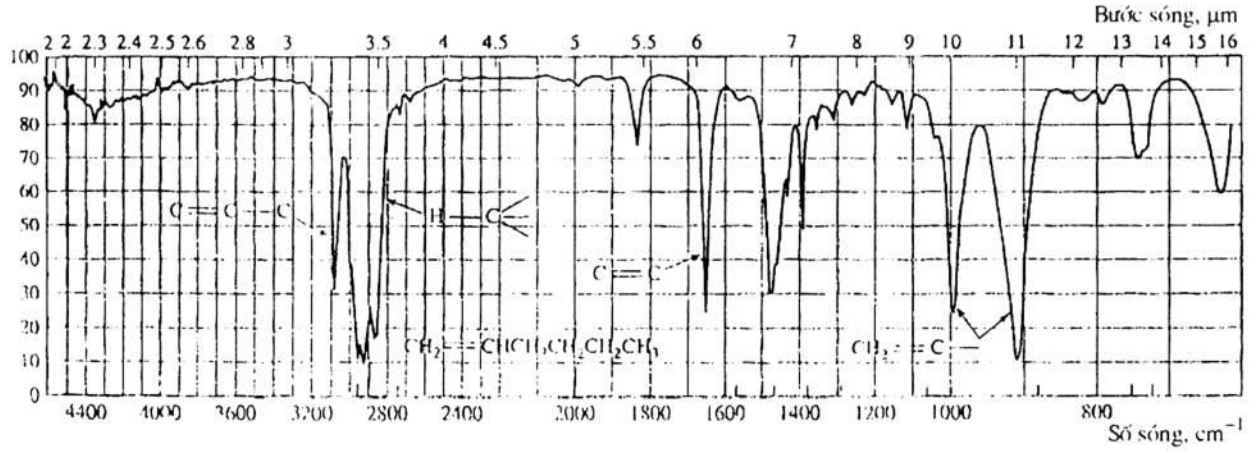
Khi sử dụng phổ hồng ngoại để xác định cấu trúc, các pic nằm trong vùng từ 4000 – 1600 cm^{-1} thường được quan tâm đặc biệt, vì vùng này chứa các dải hấp thụ của các nhóm chức, như OH, NH, C = O, C ≡ N... nên được gọi là vùng nhóm chức. Vùng phổ từ 1300 – 626 cm^{-1} phức tạp hơn và thường dùng để nhận dạng toàn phân tử hơn là để xác định các nhóm chức của nó. Chính ở đây các dạng pic thay đổi nhiều nhất từ hợp chất này đến hợp chất khác. Vì thế vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} được gọi là **vùng vân ngón tay**. Bảng 7.2 dẫn ra các tần số (theo số sóng) hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các nhóm thường gặp trong các hợp chất hữu cơ. Dao động biến dạng của chúng thường thể hiện ở vùng tần số thấp hơn so với dao động hóa trị tương ứng.

Bảng 7.2 Tần số hấp thụ hồng ngoại của một số nhóm nguyên tử

Liên kết đơn		Liên kết đôi	
Nhóm nguyên tử	*Tần số, cm^{-1}*	*Nhóm nguyên tử*	*Tần số, cm^{-1}*
Dao động hóa trị			
– O – H (ancol)	3200 – 3600	>C=C<	1620 – 1680
– O – H (axit cacboxylic)	2500 – 3600	>C=O	1710 – 1750
>N–H	3350 – 3500	Anđehit và xeton	1700 – 1725
sp C – H	3310 – 3320	Axit cacboxylic	1800 – 1850 và 1740 – 1790
sp^2 C – H	3000 – 3100	Anhiđrit axit	1770 – 1815
sp^3 C – H	2850 – 2950	Axyl halogenua	1730 – 1750
		Este	
sp^2 C – O	1200	Amit	1680 – 1700
sp^3 C – O	1025 – 1200		
		Liên kết ba	
Dao động biến dạng với giá trị dự đoán		– C ≡ C –	2100 – 2200
ANKEN		– C ≡ N	2240 – 2280
$RCH = CH_2$	910, 990		
$R_2C = CH_2$	890	Dẫn xuất thế của benzen	
cis-RCH = CHR'	665 – 730	Thế một lần	730 – 770 và 690 – 710
trans-RCH = CHR'	960 – 980	*ortho*-Hai lần thế	735 – 770
$R_2C = CHR'$	790 – 840	*meta*-Hai lần thế	750 – 810 và 680 – 730
		para-Hai lần thế	790 – 840



Hình 7.4 Phổ hồng ngoại của *n*-hexan



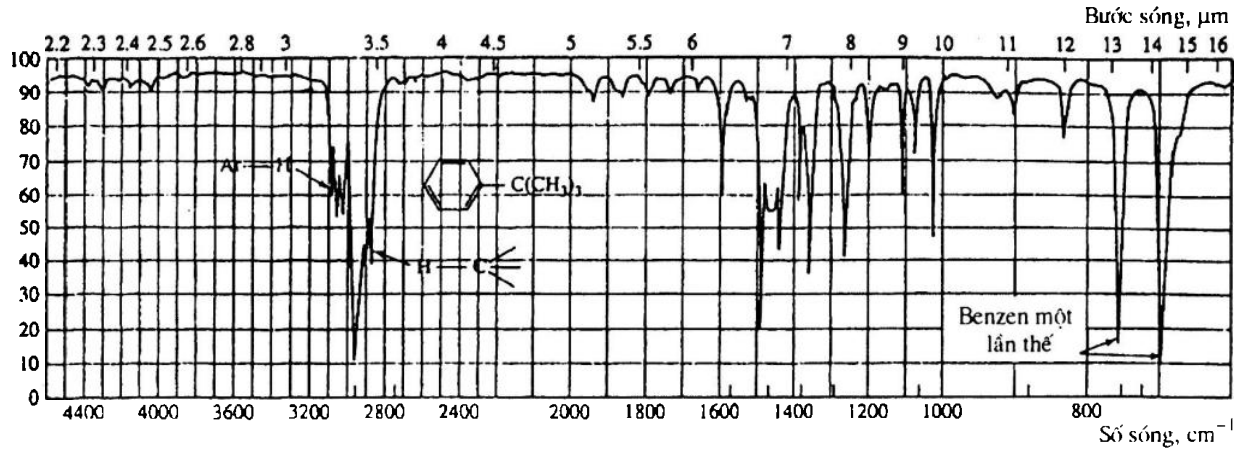
Hình 7.5 Phổ hồng ngoại của hex-1-en

Để minh hoạ các nét đặc trưng cấu trúc ảnh hưởng đến phổ hồng ngoại, ta hãy so sánh phổ của *n*-hexan (hình 7.4) với phổ của hex-1-en (hình 7.5). Hai phổ này hoàn toàn khác nhau.

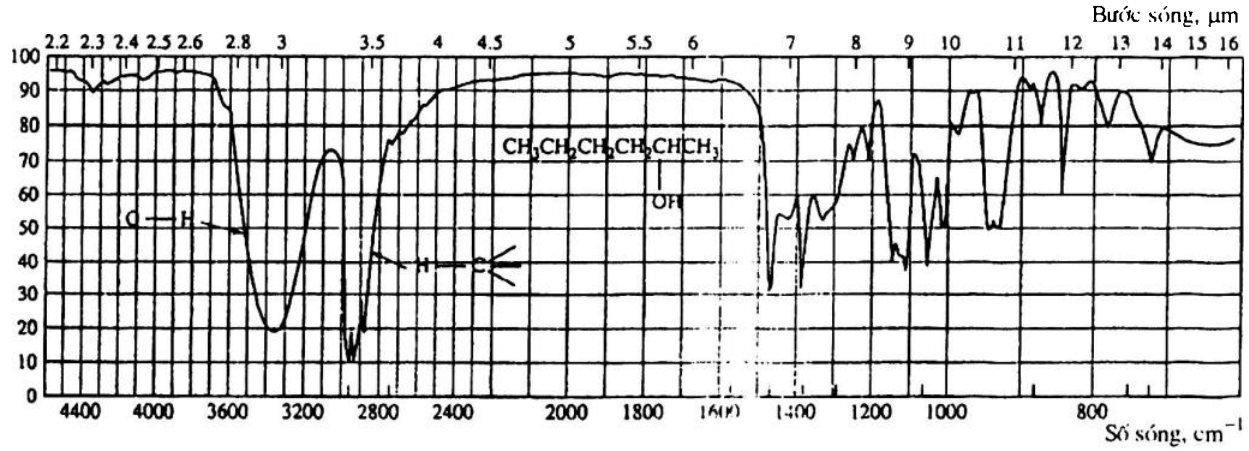
Trong vùng dao động hóa trị của hex-1-en, có một pic 3095 cm^{-1}, trong khi đó tất cả các dao động hóa trị C – H của *n*-hexan xuất hiện dưới 3000 cm^{-1}. Một hay nhiều pic nằm trên 3000 cm^{-1} là đặc trưng cho hiđro liên kết với cacbon lai hóa sp^2. Phổ hồng ngoại của hex-1-en có pic ở 1640 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết C = C mà phổ của *n*-hexan không có. Các pic nằm ở gần 1000 cm^{-1} và 900 cm^{-1} trong phổ của hex-1-en mà vắng mặt trong phổ của *n*-hexan là các dao động biến dạng liên quan đến cacbon liên kết đôi.

Các dao động hóa trị C – H với tần số trên 3000 cm^{-1} cũng tìm thấy trong các aren như *tert*-butylbenzen được dẫn ra ở hình 7.6. Phổ này cũng có hai dải mạnh ở 760 và 700 cm^{-1}, đặc trưng cho các vòng benzen một lần thế. Một vài dạng thế khác kê ra ở bảng 7.2 cho những tổ hợp pic khác nhau.

Ngoài dạng dao động hóa trị C – H sp^2, còn có những dao động hóa trị khác xuất hiện ở tần số trên 3000 cm^{-1}. Quan trọng nhất là dao động của O – H ancol. Hình 7.7 dẫn ra phổ hồng ngoại của hexan-2-ol. Nó có một pic rộng ở 3300 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị O-H của nhóm ancol có liên kết hiđro. Trong dung dịch loãng, khi đó liên kết hiđro ít đi và có mặt các phân tử riêng biệt cũng như các phân tử kết hợp nhờ liên kết hiđro, có xuất hiện thêm pic ở vào khoảng 3600 cm^{-1}.

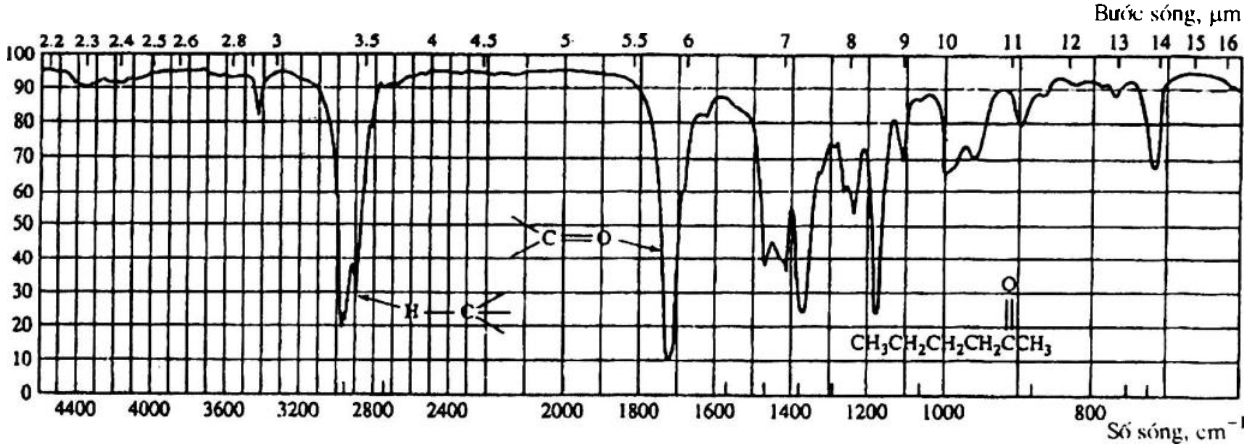


Hình 7.6 Phổ hồng ngoại của *tert*-butylbenzen



Hình 7.7 Phổ hồng ngoại của hexan-2-ol

Nhóm cacbonyl nằm trong số các nhóm chức dễ nhận ra nhất bằng phổ hồng ngoại. Dạng dao động hóa trị của liên kết C = O cho một pic rất mạnh ở vùng 1650 đến 1800 cm^{-1}. Pic này là dẫn chứng rõ ràng trong phổ của hexan-2-on như được dẫn ra ở hình 7.8. Vị trí của pic cacbonyl thay đổi theo bản chất các nhóm thế ở nhóm cacbonyl. Các tần số đặc trưng cho anđehit, xeton, amit, este, v.v... được tóm tắt ở bảng 7.2.



Hình 7.8 Phổ hồng ngoại của hexan-2-on

7.4 Phổ tử ngoại - khả kiến (UV-VIS)

Ánh sáng khả kiến là một phần của vùng phổ điện từ nằm đúng sau vùng hồng ngoại. Nó chiếm một vùng tương đối hẹp giữa 12.500 và 25.000 cm^{-1}. Số sóng tỉ lệ thuận với năng lượng và do vậy ánh sáng khả kiến có năng lượng lớn gấp gần 10 lần so với bức xạ hồng ngoại. Ánh sáng đỏ là đầu mút năng lượng thấp của vùng khả kiến, ánh sáng tím là đầu mút năng lượng cao. Bức xạ tử ngoại nằm quá đầu mút tím của vùng phổ ánh sáng khả kiến ; nó bao gồm vùng từ 25.000 cm^{-1} đến 50.000 cm^{-1}. Các giá trị hấp thụ trong phổ khả kiến thông thường được biểu diễn theo đơn vị 10^{-9} m, hay nanomet (nm). Như vậy, vùng khả kiến ứng với 800 đến 400 nm và vùng tử ngoại từ 400 đến 200 nm.

Hình 7.9 chỉ ra phổ tử ngoại của một đien liên hợp, *cis*-, *trans*-xicloocta-1,3-đien, được đo trong dung môi etanol trong vùng từ 200 đến 280 nm. Không có cực đại hấp thụ thêm nào ngoài vùng 280 nm và do đó phần phổ này được bỏ qua. Đỉnh hấp thụ khá rộng

đặc trưng cho hầu hết các phổ tử ngoại. Bước sóng mà sự hấp thụ đạt cực đại được quy cho là λ_{max} của mẫu đo. Trong trường hợp này λ_{max} là 230 nm. Ở nồng độ thấp, sự hấp thụ bức xạ của các chất tuân theo *định luật hấp thụ bức xạ* mang tên Lambert-Beer : *độ hấp thụ A (còn gọi là mật độ quang D) của chất nghiên cứu đối với bức xạ đã cho tỉ lệ với nồng độ chất trong dung dịch và bề dày lớp dung dịch mà chùm tia bức xạ đi qua :*

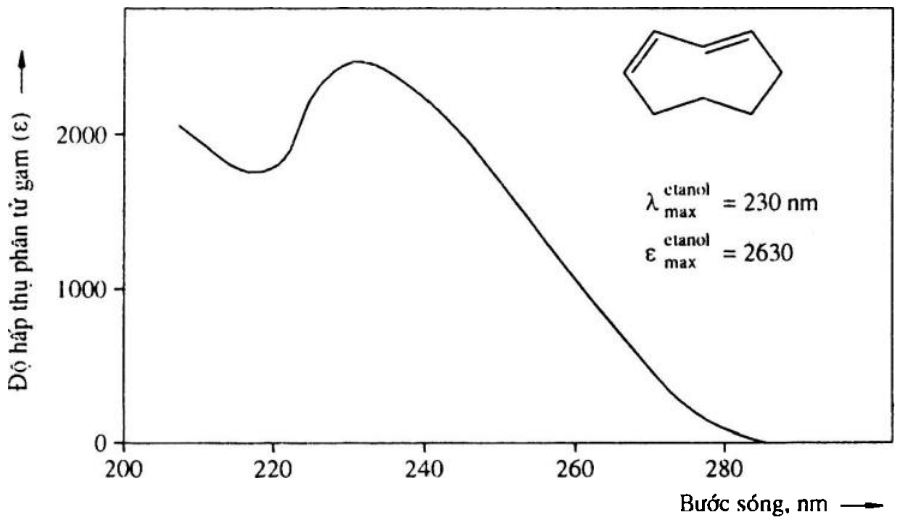
$$A = \varepsilon.l.c$$

ở đây, ε là hệ số tỉ lệ, gọi là hệ số hấp thụ phân tử gam (còn gọi là hệ số tắt phân tử gam) ; l là bề dày lớp chất hấp thụ, tính ra cm ; c là nồng độ chất hấp thụ, tính ra mol/lít.

Để hiệu chỉnh nồng độ và độ dài, khi biểu diễn phổ UV-VIS người ta dùng hệ số hấp thụ phân tử gam ε tính được bằng cách chia mật độ quang đo được cho tích l.c :

$$\varepsilon = \frac{A}{l.c}$$

Độ hấp thụ phân tử gam khi đo ở λ_{max} được gọi là ε_{max}. Thông thường nó không có thứ nguyên (không có đơn vị). Cả λ_{max} và ε_{max} đều bị ảnh hưởng của dung môi, do vậy nó cần phải được nêu ra khi thông báo về dữ liệu phổ tử ngoại-khả kiến.

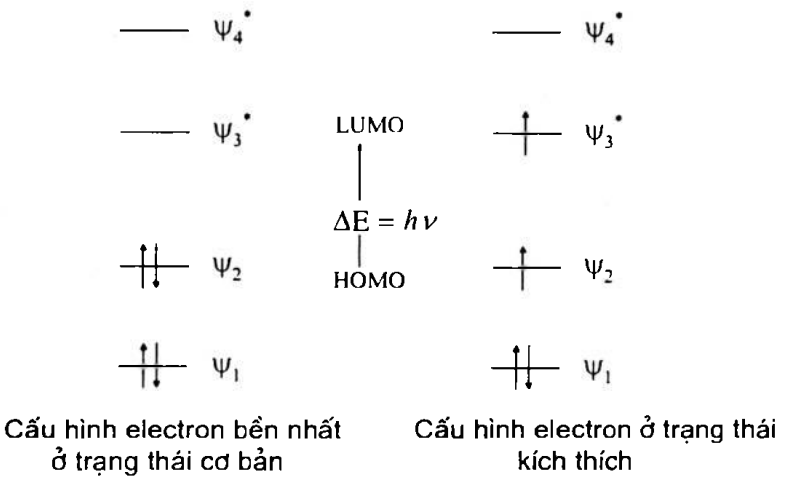


Hình 7.9 Phổ tử ngoại của *cis*-, *trans*-xicloocta-1,3-đien

Ta có thể nhận thấy rằng, từ hình dạng vật lí của phổ UV-VIS hay từ các dữ liệu giới hạn nhận được trong tài liệu trích dẫn, các thông tin cấu trúc mà ta nhận được từ phổ UV-VIS sẽ ít hơn so với thông tin cấu trúc lấy từ các phương pháp phổ khác. Tuy vậy, phổ tử ngoại cho ta biết đôi điều mà phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân không cho biết được ; sự phân bố electron trong phân tử và đặc biệt rất có ích khi có hệ electron π liên hợp.

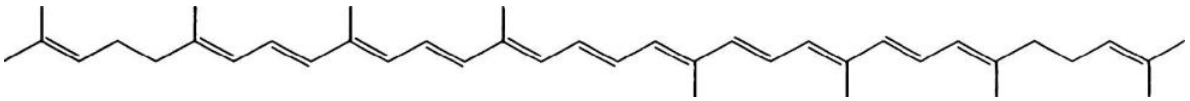
Bước chuyển xảy ra trong phổ UV-VIS là bước chuyển giữa các mức năng lượng electron. Trong những bước chuyển này, một electron được chuyển từ obitan phân tử bị chiếm cao nhất (HOMO) của phân tử lên obitan phân tử bỏ trống thấp nhất (LUMO). Trong anken và polien, HOMO là các obitan π có năng lượng cao nhất, còn LUMO là các obitan π* có năng lượng thấp nhất. Sự kích thích của electron π từ obitan liên kết lên obitan phản liên kết được gọi là bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$. Hình 7.10 mô tả cấu hình electron

ở trạng thái cơ bản (bền nhất) và ở trạng thái kích thích của nó. Sự khác biệt về năng lượng HOMO-LUMO khá lớn (550 kJ/mol ; 132 kcal/mol), và bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ trong buta-1,3-đien cần bức xạ điện từ bằng 217 nm.



Hình 7.10 Bản chất của bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$ trong buta-1,3-đien

Đặc biệt các nhóm thế kéo dài mạch liên hợp làm giảm sự khác biệt năng lượng HOMO-LUMO và làm dịch chuyển λ_{max} về sóng dài hơn. Như vậy, trong khi λ_{max} của buta-1,3-đien là 217 nm, thì của 2,3-đimetylbuta-1,3-đien là 227 nm (do hiệu ứng của nhóm thế metyl), và của hexa-1,3,5-trien là 258 nm (do ảnh hưởng của mạch liên hợp kéo dài). Một thí dụ nổi bật về ảnh hưởng của sự kéo dài mạch liên hợp đến sự hấp thụ ánh sáng là trường hợp của lycopen. Lycopen là hợp chất màu đỏ góp phần vào màu của cà chua chín ; nó có một hệ liên hợp gồm mười một nối đôi và hấp thụ ánh sáng khả kiến (λ_{max} = 505 nm). Bằng cách hấp thụ phần màu xanh lam-xanh lục của ánh sáng khả kiến, lycopen có màu đỏ.



Lycopen

Nhiều hợp chất hữu cơ như lycopen có màu bởi vì HOMO-LUMO của chúng có sự khác biệt năng lượng nhỏ đủ để cho λ_{max} xuất hiện ở vùng khả kiến của phổ. Tuy nhiên, tất cả những gì cần để cho hợp chất có màu là nó hấp thụ phần nào ở vùng khả kiến. Vì thế một chất dù có λ_{max} của nó ở vùng tử ngoại, nhưng vì pic rộng và kéo dài đến vùng khả kiến nên đã hấp thụ hợp phần màu xanh lam đến màu tím của ánh sáng khả kiến, do đó hợp chất này có màu vàng.

Loại hấp thụ thứ hai trong khảo sát UV-VIS các hợp chất hữu cơ là bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ của nhóm cacbonyl ($\gtrless C = O$). Một electron trong obitan của cặp electron tự do ở oxi được kích thích lên obitan phản liên kết của nhóm cacbonyl. Electron n trong bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ được xác nhận là một trong các electron không liên kết của oxi. Bước chuyển này tạo ra một pic hấp thụ tương đối yếu ($E_{max} < 100$) trong vùng 270 – 300 nm.

Đơn vị cấu trúc liên quan đến bước chuyển electron trong phổ UV-VIS được gọi là nhóm mang màu (chromophore). Các nhà hóa học thường tham chiếu các hợp chất mẫu để

hỗ trợ cho việc diễn giải phổ UV-VIS. Một mẫu thích hợp là một hợp chất đơn giản có cấu trúc đã biết mà được dự đoán có chứa nhóm mang màu trong mẫu đo. Do nhóm thế xa không ảnh hưởng đến λ_{max} của nhóm mang màu nên việc rất giống nhau giữa phổ của chất mẫu và của chất chưa biết có thể dùng để nhận biết dạng của hệ electron π có trong mẫu đo. Có rất nhiều dữ kiện quan trọng về mối liên quan đến tính chất phổ UV-VIS gắn liền với nhiều nhóm mang màu, cũng như sự tương quan ảnh hưởng của các nhóm thế đến λ_{max}. Những dữ kiện này rất hữu ích khi sử dụng phổ UV-VIS làm công cụ để xác định cấu trúc.

7.5 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Tương tự như electron, các hạt nhân nguyên tử có spin. Sự quay của các phần tử tích điện này – sự tuần hoàn của điện tích – sinh ra momen từ dọc theo trục spin, do đó các hạt nhân này có tác dụng giống như một nam châm nhỏ. Một trong các hạt nhân như vậy mà ta sẽ quan tâm nhiều nhất là proton, hạt nhân của nguyên tử hiđro ^1H.

Nếu proton được đặt trong từ trường ngoài, thì momen từ của nó, theo cơ học lượng tử, có thể sắp xếp theo hai cách : theo hướng hoặc ngược hướng với từ trường ngoài. Sự sắp xếp theo hướng với từ trường ngoài thì bền hơn, còn sự sắp xếp ngược hướng với từ trường ngoài thì kém bền hơn vì ở mức năng lượng cao hơn.

Năng lượng cần thiết để lật nhanh proton (chuyển từ mức năng lượng thấp lên mức cao hơn) là bao nhiêu, phụ thuộc vào cường độ của trường ngoài : trường ngoài càng mạnh thì khuynh hướng quay lại theo hướng đó càng lớn và tần số của bức xạ cần thiết càng cao (nhớ lại rằng $\Delta E = h\nu$) ;

$$\nu = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$$

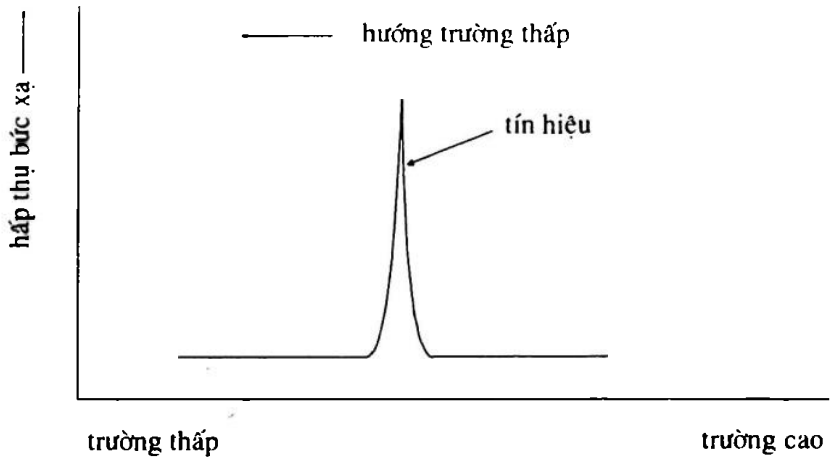
ở đây, ν = tần số, Hz ; H_o = cường độ của từ trường, gauss ;

γ = hằng số hạt nhân, gọi là hệ số từ thẩm, bằng 26,750 đối với proton.

Chẳng hạn, trong trường 14092 gauss, năng lượng đòi hỏi tương ứng với bức xạ điện từ có tần số 60 MHz (60 megahertz hay 60 triệu chu kì trong 1 giây), là bức xạ ở trong vùng tần số radio và có năng lượng thấp hơn nhiều (tần số thấp hơn, bước sóng dài hơn) so với ngay cả ánh sáng hồng ngoại.

Về nguyên tắc, ta đặt một chất nghiên cứu trong từ trường có cường độ không đổi và sau đó nhận phổ theo cách như đã nhận phổ hồng ngoại hay phổ tử ngoại : cho bức xạ có tần số thay đổi đều đi qua chất và quan sát thấy tần số mà ở đó bức xạ bị hấp thụ. Trong thực tế, thích hợp hơn cả là giữ tần số bức xạ không đổi và thay đổi cường độ của từ trường, năng lượng cần thiết để lật nhanh proton bằng năng lượng của bức xạ, sự hấp thụ xảy ra và quan sát thấy tín hiệu. Loại phổ như thế được gọi là *phổ cộng hưởng từ hạt nhân* (NMR) (hình 7.11).

Do hạt nhân được xét đến là proton, nên phổ này được gọi là phổ cộng hưởng từ proton, ^1H-NMR, để phân biệt nó với phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các hạt nhân khác như ^{13}C (gọi là phổ CMR hay ^{13}C-NMR) hoặc ^{19}F (^{19}F-NMR).



Hình 7.11 Phổ NMR

Nếu chỉ xem xét proton một cách riêng rẽ như ta đã mô tả ở trên thì tất cả các proton trong phân tử hợp chất hữu cơ dường như hấp thụ ở cùng một cường độ từ trường và phổ sẽ bao gồm một tín hiệu đơn, phổ này cho ta hiểu biết ít về cấu trúc phân tử. Nhưng tần số mà ở đó proton hấp thụ thì phụ thuộc vào từ trường mà proton đó bị tác động và cường độ từ trường *hiệu dụng* này không chính xác bằng cường độ từ trường áp dụng. Cường độ từ trường hiệu dụng ở mỗi proton phụ thuộc vào môi trường bao quanh proton đó, hay nói một cách khác là phụ thuộc vào mật độ electron ở quanh proton và sự có mặt của các proton khác ở gần nó. Mỗi một proton hay nói chính xác hơn, mỗi tập hợp các proton tương đương sẽ đòi hỏi một cường độ từ trường áp dụng khác rất ít để có cường độ từ trường *hiệu dụng* như nhau, tức là cường độ từ trường riêng mà ở đó xảy ra sự hấp thụ.

Ở tần số radio đã cho, tất cả các proton hấp thụ ở cùng cường độ từ trường hiệu dụng như nhau, nhưng chúng hấp thụ ở các cường độ từ trường áp dụng khác nhau. Chính cường độ từ trường áp dụng này được đo và sự hấp thụ được ghi lại trên đồ thị.

Kết quả là phổ gồm nhiều pic hấp thụ mà vị trí tương đối của chúng phản ánh những khác nhau về môi trường bao quanh các proton, nên có thể cho thông tin rất chi tiết về cấu trúc phân tử.

Trong các phần sau đây, ta sẽ xem xét một số khía cạnh khác nhau của phổ NMR.

– Số lượng tín hiệu cho ta biết có bao nhiêu "loại" proton khác nhau trong phân tử.

– Vị trí của các tín hiệu cho ta biết một vài điều về môi trường bao quanh của mỗi loại proton.

– Cường độ của các tín hiệu cho ta biết có bao nhiêu proton cùng loại.

– Sự chia tách tín hiệu thành một số pic cho ta biết proton tương tác với các proton nào ở bên cạnh.

7.5.1 Phổ NMR. Số lượng tín hiệu. Các proton tương đương và không tương đương

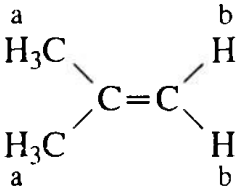
Trong mỗi một phân tử đã cho, các proton với cùng điều kiện xung quanh như nhau, tức có "cấu tạo hóa học" như nhau, sẽ hấp thụ ở cùng cường độ từ trường (áp dụng) như nhau ; các proton có điều kiện xung quanh khác nhau, tức có "cấu tạo hóa học" khác nhau,

sẽ hấp thụ ở cùng cường độ từ trường (áp dụng) khác nhau. Tập hợp các proton có cùng môi trường hóa học bao quanh như nhau được gọi là các proton tương đương về hóa học, nên số lượng tín hiệu trong phổ NMR cho ta biết trong phân tử chứa bao nhiêu tập hợp proton tương đương, hay là bao nhiêu "loại" proton.

Ở đây, đối với mục đích của chúng ta, các proton tương đương là các proton tương đương về mặt hóa học và chúng ta đã biết bản chất của chúng. Khi xem xét mỗi một công thức cấu trúc dưới đây chẳng hạn, chúng ta dễ dàng phân biệt các proton là tương đương được ghi bằng cùng một chữ cái :

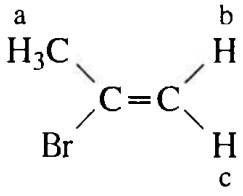
$CH_3 - CH_2 - Cl$	$CH_3 - CHCl - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - CH_2Cl$
a b	a b a	a b c
2 tín hiệu NMR	2 tín hiệu NMR	3 tín hiệu NMR
Etyl clorua	Isopropyl clorua	*n*-Propyl clorua

Để có sự tương đương về mặt hóa học, các proton cũng cần tương đương về mặt hóa lập thể, do đó ta có thể dễ dàng xem xét các hợp chất sau đây :



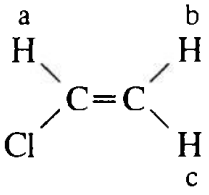
2 tín hiệu NMR

Isobutilen



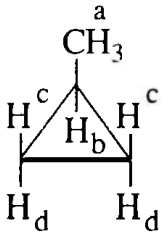
3 tín hiệu NMR

2-Brompropen



3 tín hiệu NMR

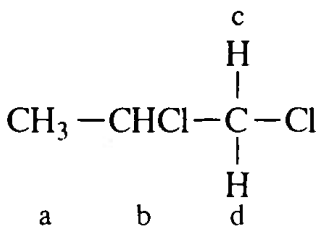
Vinyl clorua

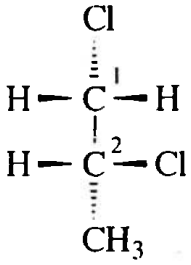


4 tín hiệu NMR

Metylxiclopropan

1,2-Điclopropan (quang hoạt hay không quang hoạt) cho bốn tín hiệu NMR và chỉ cần xem mô hình hay công thức hóa học lập thể cũng thấy đúng là như vậy :





4 tín hiệu NMR

1,2-Điclopropan

Các điều kiện xung quanh của hai proton ở C-1 không như nhau (và không có phép quay xung quanh liên kết đơn nào làm cho chúng như nhau được) ; các proton là không tương đương và sẽ hấp thụ ở các cường độ từ trường khác nhau.

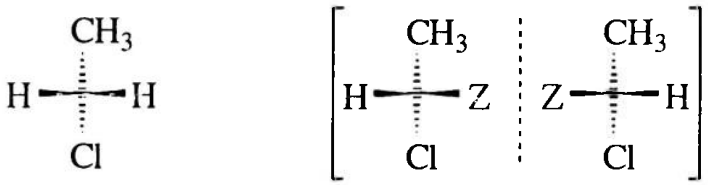
Chúng ta không thể luôn luôn nói, đặc biệt với các proton khác nhau về hóa học lập thể, rằng các môi trường bao quanh này khác nhau như thế nào ; chúng có thể không khác nhau đủ để cho các tín hiệu bị tách ra một cách đáng kể, và ta có thể thấy ít tín hiệu hơn so với dự đoán.

Chúng ta rút ra kết luận như thế nào ở các phần trước ? Chúng ta cần phải nhận ra, phán đoán được tính tương đương của các proton bằng cách xuất phát từ số đồng phân (x. 6.1). Đó là cách dễ dàng nhất để nhận biết. Chúng ta tưởng tượng mỗi proton lần lượt được thay thế bằng một số nguyên tử Z khác. Nếu sự thay thế hai proton bằng Z sẽ hoặc cho cùng một sản phẩm hoặc cho các sản phẩm đối quang, thì hai proton là tương đương về mặt hóa học. Chúng ta bỏ qua sự tồn tại của đồng phân cấu dạng, và như sẽ xem xét ở 7.5.7, điều đó là có thể có được.

Chẳng hạn, lấy etyl clorua làm thí dụ. Sự thay thế proton nhóm metyl sẽ cho $CH_2Z - CH_2Cl$; sự thay thế proton nhóm metylen sẽ cho $CH_3 - CHZCl$. Dĩ nhiên đó là các hợp chất khác nhau và dễ dàng nhận ra rằng các proton metyl không tương đương với các proton metylen.

Sản phẩm $CH_2Z - CH_2Cl$ được tạo thành do sự thế một proton bất kỳ trong số ba proton metyl. Điều kiện xung quanh (trung bình) của ba proton là đồng nhất, và do vậy ta dự đoán chỉ có một tín hiệu NMR cho tất cả ba proton.

Sự thay thế mỗi một proton metylen sẽ cho một đôi đối quang.

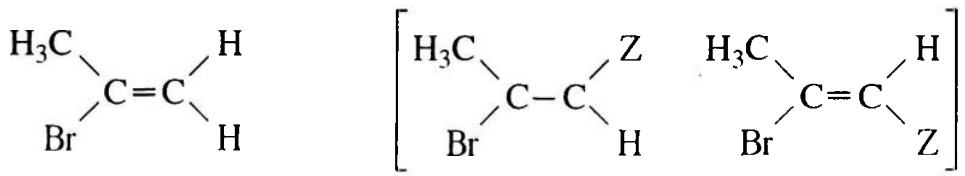


Các proton đối đẳng

Etyl clorua

Các cặp proton như vậy được gọi là **các proton đối đẳng**. Các điều kiện xung quanh của hai proton này là những ảnh gương của nhau ; trong môi trường đối xứng, các proton này xử sự như là chúng tương đương với nhau và ta thấy một tín hiệu trong phổ NMR cho cặp này.

Khi xem xét lại trường hợp 2-brompropen, ta nhận thấy rằng sự thế những proton vinylic cho một cặp đồng phân lập thể không đối quang (trong trường hợp này là các đồng phân hình học) :

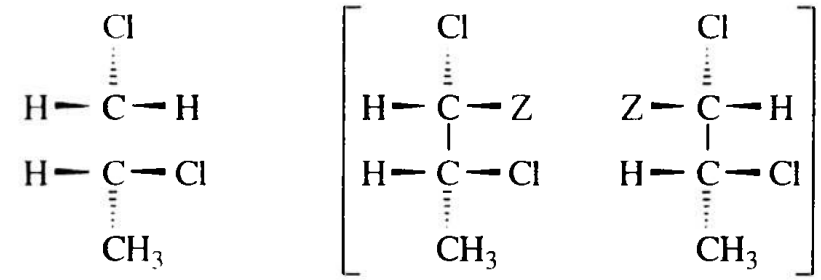


Các proton lập thể không đối quang

2-Brompropen

Các cặp proton như vậy được gọi là **các proton lập thể không đối quang**. Các điều kiện xung quanh hai proton này hoặc là không đồng nhất hoặc không là ảnh gương của nhau. Các proton này là không tương đương và chúng ta dự đoán mỗi proton cho một tín hiệu trong phổ NMR.

Tương tự, trong 1,2-điclopropan, hai proton trên C-1 là hai proton lập thể không đối quang, không tương đương và cho hai tín hiệu trong phổ NMR.



Các proton lập thể không đối quang

1,2-Đicloropropan

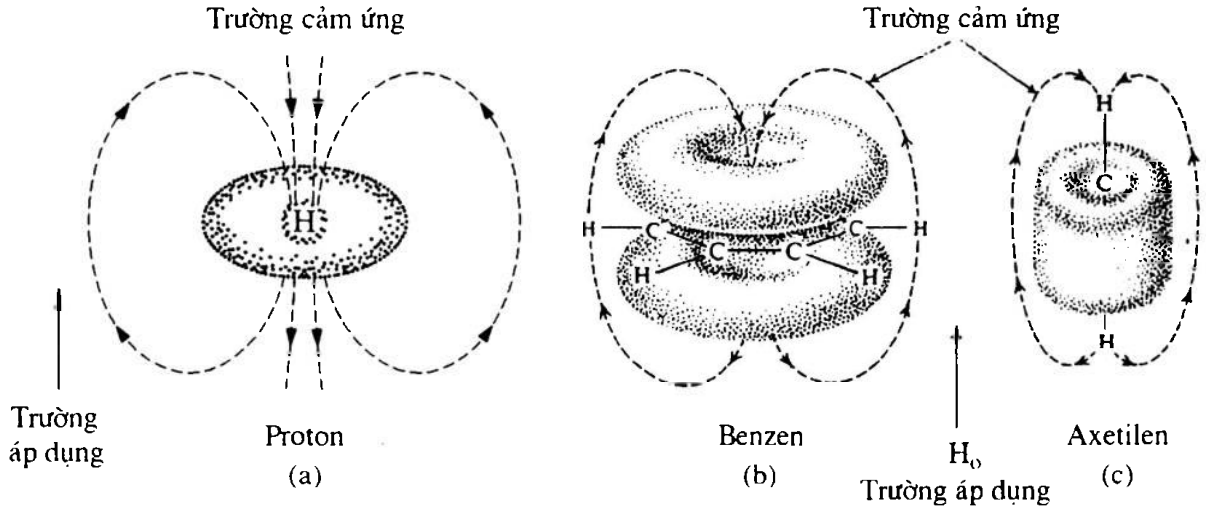
7.5.2 Phổ NMR. Vị trí của tín hiệu. Độ chuyển dịch hóa học

Nếu như số lượng tín hiệu trong phổ NMR cho ta biết phân tử chứa bao nhiêu loại proton, thì vị trí của các tín hiệu lại cho ta biết chúng là loại proton nào : thơm, béo, bậc một, bậc hai, bậc ba ; benzylic, vinylic, axetilenic ; nối với halogen hay với các nhóm nguyên tử khác. Các loại proton khác nhau này có các môi trường electron bao quanh khác nhau, và chính môi trường electron bao quanh xác định proton hấp thụ ở đâu trong miền phổ.

Khi phân tử được đặt trong từ trường, như khi người ta đo phổ NMR, thì các electron của nó chuyển động vòng tròn và khi đó chúng sinh ra từ trường thứ cấp : từ trường cảm ứng.

Sự chuyển động vòng tròn của các electron quanh proton tự nó sinh ra từ trường cảm ứng có chiều ngược với từ trường áp dụng (từ trường ngoài). Từ trường ảnh hưởng lên proton bị giảm xuống và proton này được gọi là bị che chắn (hình 7.12a).

Sự chuyển động vòng tròn của các electron, đặc biệt là các electron π, ở các nhóm nguyên tử gần proton cũng sinh ra từ trường cảm ứng có thể hoặc ngược hướng hoặc cùng hướng với từ trường ngoài tuỳ thuộc vào vị trí của proton (hình 7.12b, c). Nếu từ trường cảm ứng ngược hướng với từ trường ngoài thì proton bị che chắn giống như trước. Nếu từ trường cảm ứng cùng hướng với từ trường ngoài, khi đó từ trường ảnh hưởng lên proton sẽ tăng lên, và proton được gọi là bị phản chắn.



Hình 7.12 Từ trường cảm ứng (a) của dòng điện vòng quanh proton làm giảm từ trường áp dụng (từ trường ngoài) lên proton ; (b) của dòng điện vòng ở nhân benzen làm tăng tác dụng của từ trường ngoài lên proton (c) của dòng điện vòng ở liên kết ba của axetilen làm giảm tác dụng của từ trường ngoài lên proton.

Khi so với proton riêng biệt, thì proton bị che chắn đòi hỏi cường độ từ trường ngoài cao hơn và proton bị phản chắn đòi hỏi cường độ từ trường ngoài thấp hơn để tạo ra cường độ từ trường hiệu dụng riêng khi sự hấp thụ xảy ra. Sự che chắn làm cho hấp thụ chuyển dịch về phía trường cao và sự phản chắn làm cho sự hấp thụ dịch chuyển về phía trường thấp. Sự dịch chuyển vị trí hấp thụ trong phổ NMR như vậy sinh ra do sự che chắn và phản chắn của các electron mà mật độ, độ linh động, hình dạng obitan của các electron đều do cấu tạo hóa học quy định, vì thế sự chuyển dịch đó được gọi là **độ chuyển dịch hóa học**.

Vậy hướng, độ lớn, giá trị của độ chuyển dịch hóa học được đo và biểu diễn như thế nào ?

Đơn vị biểu diễn độ chuyển dịch hóa học thích hợp là *phần triệu* (*ppm* = parts per million) của tổng từ trường ngoài. Bởi vì sự che chắn và phản chắn sinh ra từ các từ trường cảm ứng thứ cấp, nên độ lớn của độ chuyển dịch hóa học tỷ lệ thuận với cường độ của từ trường ngoài, hay tỷ lệ thuận với tần số radio mà từ trường cần phải phù hợp. Do vậy, nếu nó được biểu diễn như là một phần của trường ngoài, tức là nếu sự chuyển dịch quan sát thấy được chia cho tần số radio riêng được sử dụng, thì khi đó độ chuyển dịch hóa học có giá trị không đổi không phụ thuộc vào tần số radio và từ trường được dùng trong phổ kế.

Điểm quy chiếu mà từ đó độ chuyển dịch hóa học được đo, do các nguyên nhân thực hành, không phải là tín hiệu của proton riêng biệt, cô lập mà là của proton ở một hợp chất có thực : thường là tetrametyl silan $(CH_3)_4Si$ (viết tắt là TMS). Do độ âm điện nhỏ của silic, sự che chắn của các proton trong silan lớn hơn so với nhiều phân tử hữu cơ khác. Do vậy hầu hết các tín hiệu NMR xuất hiện ở cùng phía so với tín hiệu của TMS : *ở phía trường yếu hơn.*

Thang đo hay được dùng nhất là thang δ (denta). Vị trí tín hiệu tetrametyl silan được lấy là 0,0 ppm. Hầu hết các độ chuyển dịch hóa học có các giá trị δ nằm giữa 0 và 10 (thực tế là – 10). Giá trị δ nhỏ biểu thị sự chuyển dịch về trường mạnh, và giá trị δ lớn biểu thị sự chuyển dịch về trường yếu.

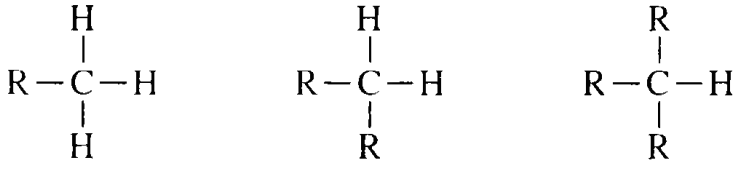
Đôi khi người ta cũng gặp thang đo khác : thang τ (tau) mà tín hiệu TMS được lấy là 10 ppm. Hầu hết các giá trị τ nằm giữa 0 và 10. Hai thang đo này liên hệ với nhau theo biểu thức $\tau = 10 - \delta$.

Tín hiệu NMR của các proton riêng biệt xuất hiện ở cường độ từ trường khác với tín hiệu của TMS. Sự khác nhau này được đo không phải bằng gauss như ta dự đoán mà tương đương với đơn vị tần số (nhớ rằng $\nu = \gamma H_0/2\pi$) và nó được chia cho tần số của phổ kế. Do đó, đối với phổ kế làm việc ở 60 MHz, tức 60×10^6 Hz thì :

$$\delta = \frac{\text{Độ chuyển dịch đo được (Hz)} \times 10^6}{60\times10^6\,(\text{Hz})}\,(\text{ppm})$$

Độ chuyển dịch hóa học đối với proton khi đó được xác định bằng điều kiện electron của proton. Trong phân tử đã cho, các proton có môi trường bao quanh khác nhau, tức là các proton không tương đương thì có độ chuyển dịch hóa học khác nhau. Các proton có điều kiện xung quanh như nhau, tức là các proton tương đương thì có cùng độ chuyển dịch hóa học (cũng như vậy đối với các proton đối quang). Chúng ta đã xem xét tính tương đương của các proton theo quan điểm cấu trúc phân tử.

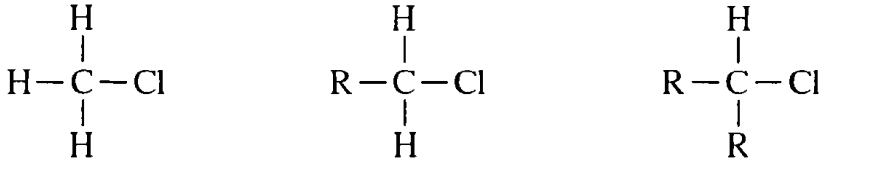
Người ta thấy rằng các proton có môi trường bao quanh riêng biệt giống nhau sẽ cho cùng độ chuyển dịch hóa học dù cho chúng là thành phần của bất cứ phân tử nào (x. bảng 7.3). Chẳng hạn, ở ba loại hiđro gần gũi nhau : bậc một, bậc hai, bậc ba. Khi vắng mặt của các nhóm thế khác ở gần, sự hấp thụ xảy ra với các giá trị như sau :

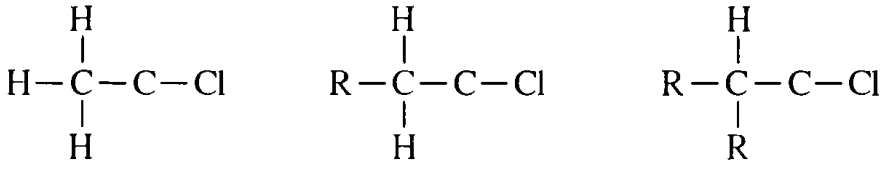


Mặt khác, tất cả các proton này khác nhiều với các proton thơm, mà sự phản chắn mạnh của vòng các electron π (x. hình 7.12) đã làm cho chúng hấp thụ ở trường yếu hơn :

$$Ar - H \qquad \delta = 6 - 8,5$$

Việc gắn clo vào nguyên tử cacbon mang proton gây nên sự chuyển dịch về trường yếu. Nếu clo được gắn với cacbon ở cách xa cacbon mang proton thì cũng có sự chuyển dịch về trường yếu, nhưng lần này yếu hơn nhiều.

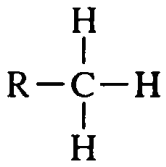
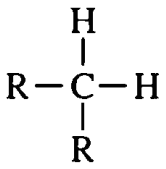
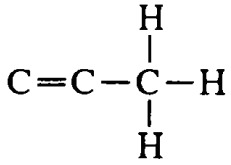
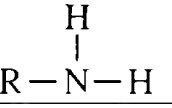


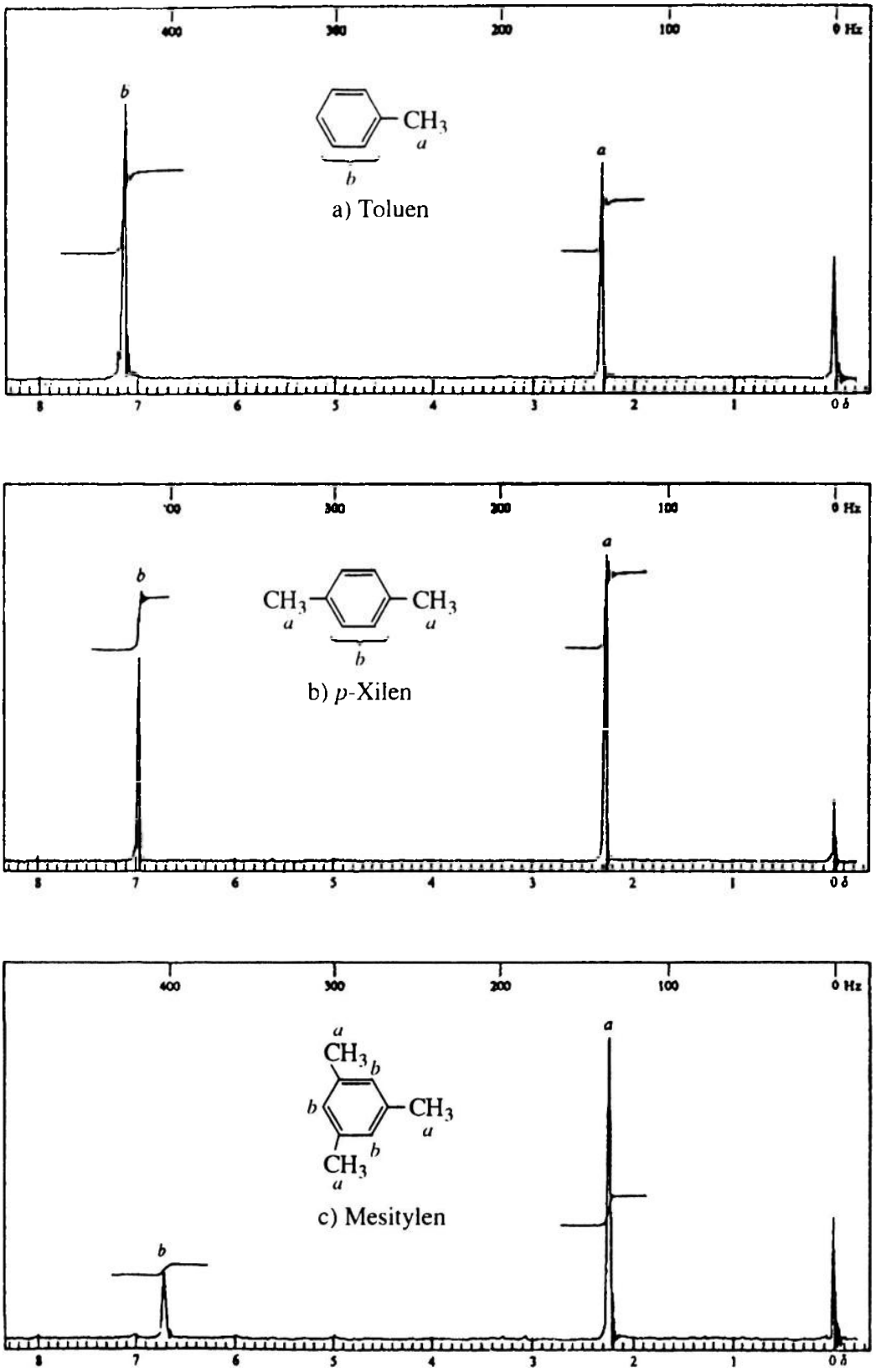


Hai nguyên tử clo gây nên sự chuyển dịch về trường yếu mạnh hơn. Các halogen khác cũng gây hiệu ứng tương tự.

Sự chuyển dịch về trường yếu do clo là điều mà ta có thể dự đoán từ hiệu ứng cảm ứng của nó : sự hút electron làm giảm mật độ electron ở gần proton và do vậy làm giảm sự phản chắn. Ảnh hưởng của nhóm thế đến độ chuyển dịch hóa học là kết quả không thể nghi ngờ của nhiều yếu tố ; một trong những yếu tố đó là hiệu ứng cảm ứng.

Bảng 7.3 Độ chuyển dịch hóa học proton đặc trưng

Kiểu proton		Độ chuyển dịch hóa học δ, ppm
Xiclopropan		0,2
Bậc một		0,9
Bậc hai		1,3
Bậc ba	R_3C-H	1,5
Vinylic	C = C – H	4,6 – 5,9
Axetilenic	C ≡ C – H	2 – 3
Thơm	Ar – H	6 – 8,5
Benzylic	Ar – C – H	2,2 – 3
Alylic		1,7
Florua	H – C – F	4 – 4,5
Clorua	H – C – Cl	3 – 4
Bromua	H – C – Br	2,5 – 4
Iodua	H – C – I	2 – 4
Ancol	H – C – OH	3,4 – 4
Ete	H – C – OR	3,3 – 4
Este	RCOO – C – H	3,7 – 4,1
Este	H – C – COOR	2 – 2,2
Axit	H – C – COOH	2 – 2,6
Hợp chất cacbonyl	H – C – C = O	2 – 2,7
Anđehit	R – CH = O	9 – 10
Hiđroxyl	R – OH	1 – 5,5
Phenolic	ArO – H	4 – 12
Enolic	C = C – O – H	15 – 17
Cacboxylic	RCOO – H	10,5 – 12
Amin		1 – 5



Hình 7.13 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân : Độ chuyển dịch hóa học (a) Toluen, (b) *p*-Xilen, (c) Mesitylen

Phổ NMR (x. hình 7.13) của các ankylbenzen : toluen, *p*-xilen và mesitylen minh hoạ các đặc điểm mà ta vừa xem xét. Trong mỗi phổ có hai tín hiệu : một tín hiệu của các proton mạch nhánh, còn tín hiệu kia là của các proton trong vòng (ở đây, giống như trong một số hợp chất thơm khác, các proton *ortho, meta* và *para* có độ chuyển dịch hóa học gần như giống nhau).

Trong mỗi phổ, các proton trong vòng cho tín hiệu hấp thụ ở trường yếu đặc trưng cho các proton thơm. Sự hấp thụ không chỉ ở trường yếu, mà còn ở cường độ từ trường như nhau đối với cả ba hợp chất : ở 7,17 ; 7,05 và 6,78 (tuy nhiên, các giá trị này không như nhau một cách chính xác, do môi trường bao quanh của các proton thơm không chính xác như nhau trong ba hợp chất trên).

Trong mỗi hợp chất, các proton ở mạch nhánh (các proton benzylic) khá gần vòng thơm, bị ảnh hưởng chút ít của hiệu ứng phản chắn của các electron π (hình 7.13) và do vậy, hấp thụ ở trường thấp hơn một chút so với các proton ankyl bình thường : ở δ 2,32 ; 2,30 và 2,25. Trong tất cả ba hợp chất này, môi trường bao quanh của các proton ở mạch nhánh hoàn toàn giống nhau và độ chuyển dịch hóa học cũng vậy.

Tính tương tự về cấu trúc trong ba ankylbenzen này được phản ánh trong tính tương tự của phổ NMR của chúng. Tuy nhiên, có sự khác nhau chủ yếu trong ba cấu trúc của chúng, cụ thể là sự khác nhau về số proton thơm và proton mạch nhánh và như chúng ta sẽ thấy ở phần sau, điều này được thể hiện ở sự khác nhau chủ yếu trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân của chúng.

Độ chuyển dịch hóa học là một đại lượng quan trọng trong phổ NMR, bởi vì sự tách riêng các pic hấp thụ do các proton khác nhau trong phân tử sẽ cho biết tất cả các nét khác của phổ.

7.5.3 Phổ NMR. Diện tích pic và việc xác định số proton

Ta hãy xem lại phổ NMR (hình 7.13) của toluen, *p*-xilen và mesitylen, và sự chú ý tập trung không phải là vào vị trí của tín hiệu, mà vào cường độ tương đối của chúng, như đã được chỉ ra bằng kích thước của pic hấp thụ.

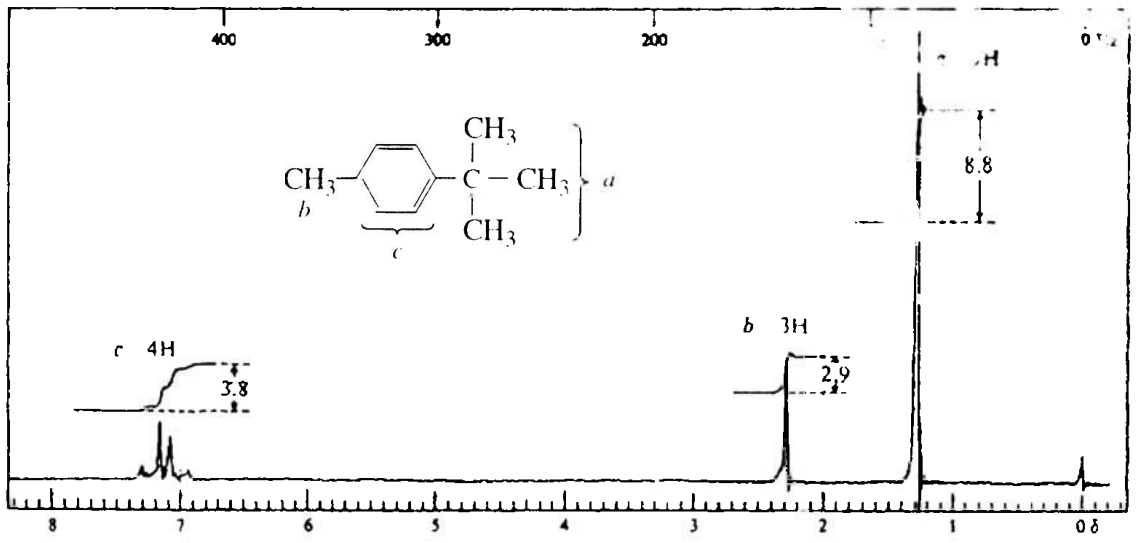
Khi đánh giá một cách sơ bộ độ cao pic, ta thấy rằng pic (ở trường mạnh) của các proton mạch nhánh thì nhỏ hơn pic (ở trường yếu) của các proton thơm trong trường hợp toluen, lớn hơn chút ít trong trường hợp *p*-xilen và lớn hơn đáng kể trong trường hợp mesitylen. Việc so sánh một cách chính xác hơn dựa vào diện tích của các pic cho thấy rằng các pic đối với các proton mạch nhánh và proton thơm có độ lớn theo tỷ lệ 3 : 5 đối với toluen, 3 : 2 (hay 6 : 4) đối với *p*-xilen và 3 : 1 (hay 9 : 3) đối với mesitylen.

Điều này minh hoạ đặc tính chung của tất cả các phổ ^{1}H-NMR. Diện tích của một tín hiệu tỷ lệ thuận với số lượng proton tạo ra tín hiệu đó.

Điều đó không có gì đáng ngạc nhiên. Sự hấp thụ của mỗi lượng tử năng lượng là do cùng một nguyên nhân : sự chuyển mức nhanh của proton trong cùng một từ trường hiệu dụng. Các proton càng chuyển mức nhanh, năng lượng bị hấp thụ càng nhiều, và diện tích pic hấp thụ càng lớn.

Các diện tích tín hiệu NMR được đo bằng một dụng cụ tích phân electron và thường được cho ở dạng đường cong bậc thang trong phổ đồ ; độ cao của các bậc thang tỷ lệ với diện tích pic. Giấy ghi phổ NMR được in những đường song song và ta có thể đánh giá một cách thuận lợi độ cao của bậc thang bằng cách đếm các ô vuông. Ta sẽ nhận được một loạt

con số được biểu diễn ở cùng tỷ lệ như là số loại proton khác nhau. Ta chuyển tập hợp số này thành tập hợp số nguyên nhỏ nhất như là khi ta tính toán công thức thực nghiệm (x. mục 1.3). Số proton tạo ra tín hiệu bằng số nguyên đối với tín hiệu đó hay bằng số lần số nguyên đó (thí dụ, hình 7.14). Ngoài ra, ta có thể dùng bất kì phương pháp nhanh gọn nơn.



Hình 7.14 Phổ NMR của *p-tert*-butyltoluen. Đếm proton

7.5.4 Phổ NMR. Sự tách vạch. Tương tác spin-spin

Ta biết rằng phổ ^{1}H-NMR cho biết tín hiệu của mỗi loại proton trong phân tử. Tuy nhiên, nếu ta xem xét tỉ mỉ hơn sẽ thấy rằng phần lớn các phổ phức tạp hơn. Chẳng hạn, hình 7.15 dẫn ra phổ ^{1}H-NMR của ba hợp chất sau :

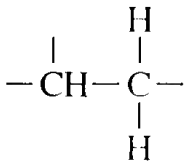
$CH_2Br - CHBr_2$	$CH_3 - CHBr_2$	$CH_3 - CH_2Br$
1,1,2-Tribrometan	1,1-Đibrometan	Brometan

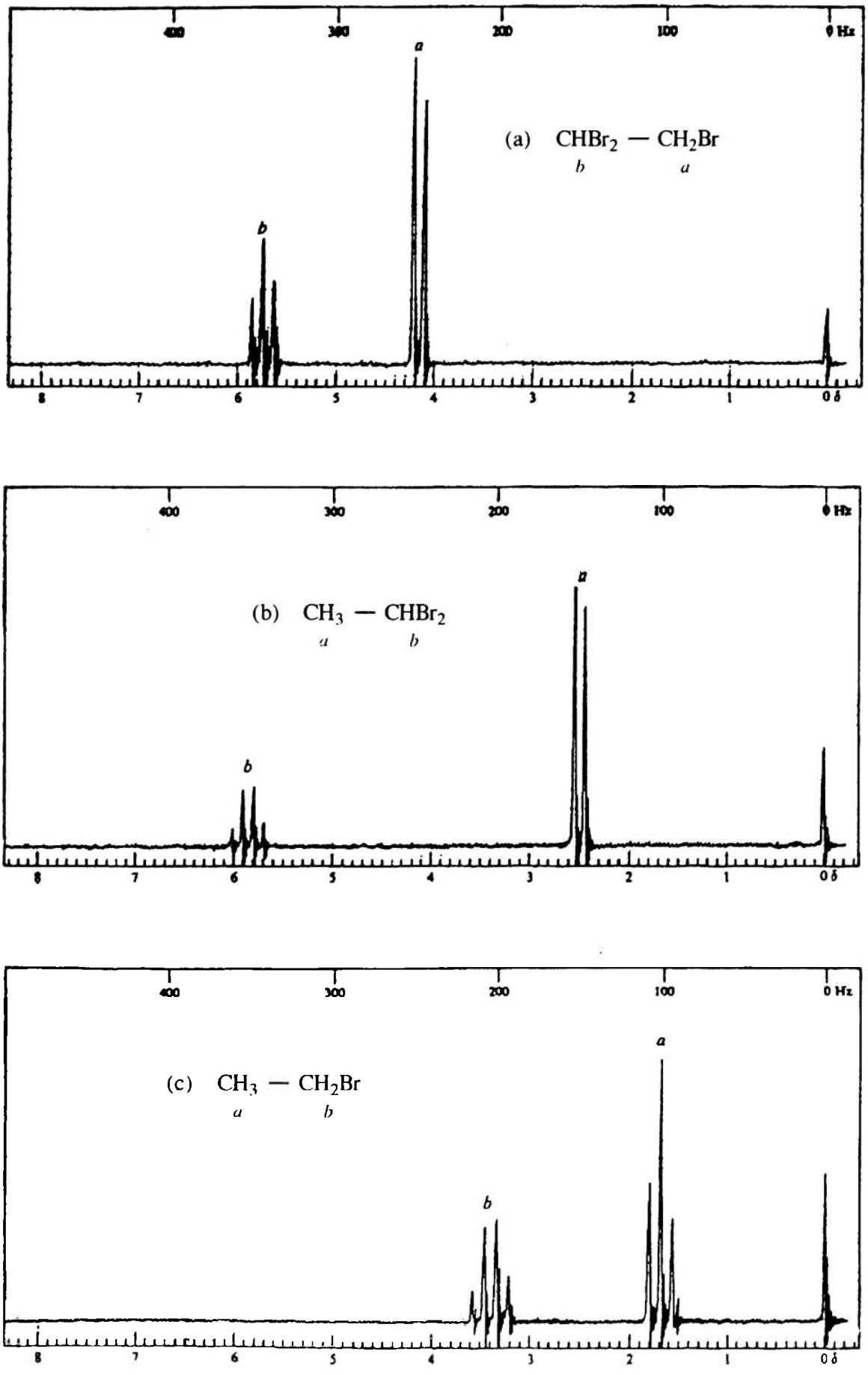
Mỗi một chất chỉ chứa hai loại proton, thay vì hai pic, các phổ này có 5, 6 và 7 pic tương ứng.

Việc tăng gấp bội các pic có ý nghĩa gì ? chúng xuất hiện như thế nào và có thể cho ta hiểu biết gì thêm về cấu trúc phân tử ?

Câu trả lời là ta có thể quan sát thấy sự tách vạch của các tín hiệu ^{1}H-NMR gây nên bởi sự tương tác spin-spin. Tín hiệu mà ta dự đoán từ mỗi tập hợp các proton tương đương xuất hiện không phải là một pic đơn mà là một nhóm pic. Sự tách vạch phản ánh môi trường bao quanh của các proton đang hấp thụ không phải đối với các electron mà đối với các proton khác ở gần bên cạnh. Để cho thuận tiện, ta hãy xem xét một proton và xét tất cả các hướng : ta có thể xem xét và đếm các proton nối với những cacbon bên cạnh của chúng, và đôi khi cả các proton ở xa hơn.

Ta lấy thí dụ trường hợp các nguyên tử cacbon cạnh nhau có chứa cặp proton bậc hai và proton bậc ba và trước hết cần chú ý đến sự hấp thụ bởi một trong số các proton bậc hai :

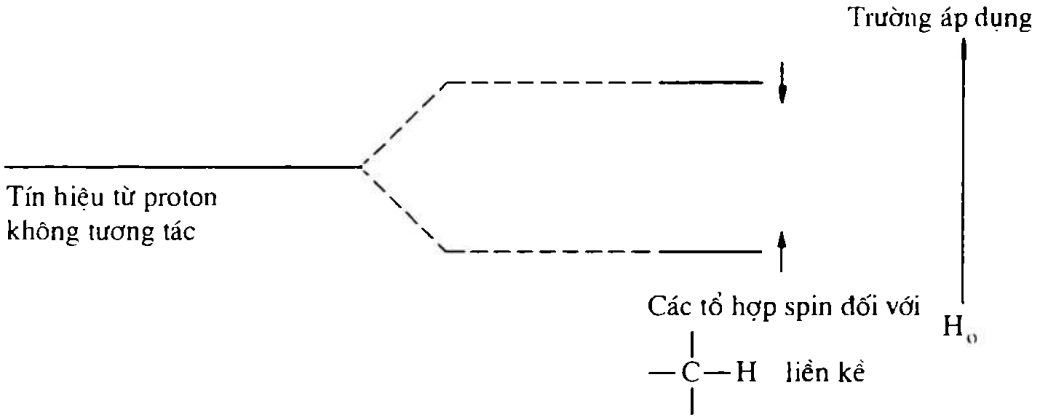




Hình 7.15 Phổ ^{1}H-NMR. Sự tách vạch (a) 1,1,2-Tribrometan, (b) 1,1-Đibrometan, (c) Etyl bromua.

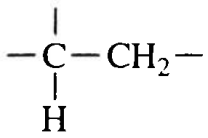
Từ trường mà proton bậc hai chịu tác động ở một thời điểm thì tăng lên hay giảm xuống một cách không đáng kể bởi spin của proton bậc ba bên cạnh : tăng lên nếu proton bậc ba được sắp xếp cùng chiều với từ trường ngoài vào thời điểm đó hoặc giảm xuống nếu proton bậc ba được sắp xếp ngược hướng với từ trường ngoài.

Khi đó đối với một nửa số phân tử, sự hấp thụ bởi proton bậc hai sẽ chuyển dịch không đáng kể về trường thấp và đối với nửa số phân tử còn lại, sự hấp thụ chuyển dịch chút ít về phía trường cao. Tín hiệu bị phân tách thành hai pic : một đuplet với cường độ pic bằng nhau (hình 7.16).

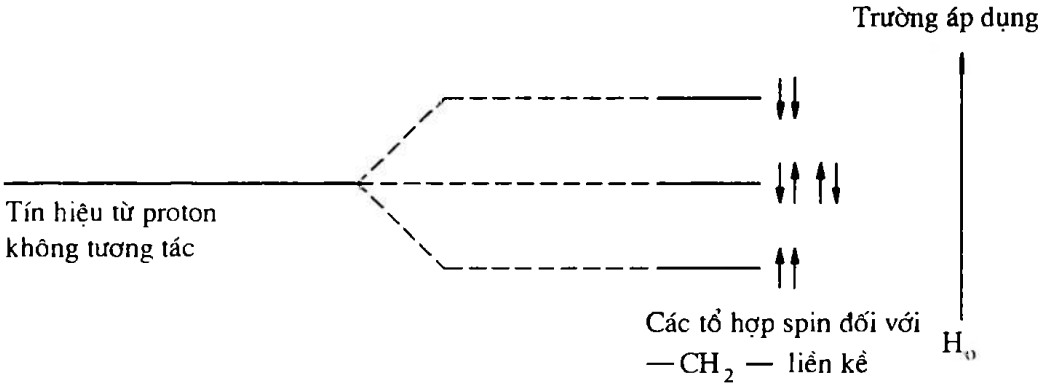


Hình 7.16 Tương tác spin-spin. Tương tác với một proton cho đuplet 1 : 1

Tiếp theo, ta có thể nói gì về hấp thụ bởi proton bậc ba?



Đến lượt mình, nó bị ảnh hưởng bởi spin của các proton bậc hai bên cạnh. Có thể có bốn tổ hợp spin như nhau đối với hai proton này, trong đó có hai cặp tương đương. Ở bất kì thời điểm nào, proton bậc ba bị tác động của một trong số ba trường này, và tín hiệu của nó bị phân tách thành ba pic cách đều nhau : một triplet, với cường độ pic tương đối 1 : 2 : 1, phản ánh khả năng tổ hợp (kép) của hai tổ hợp tương đương (hình 7.17).

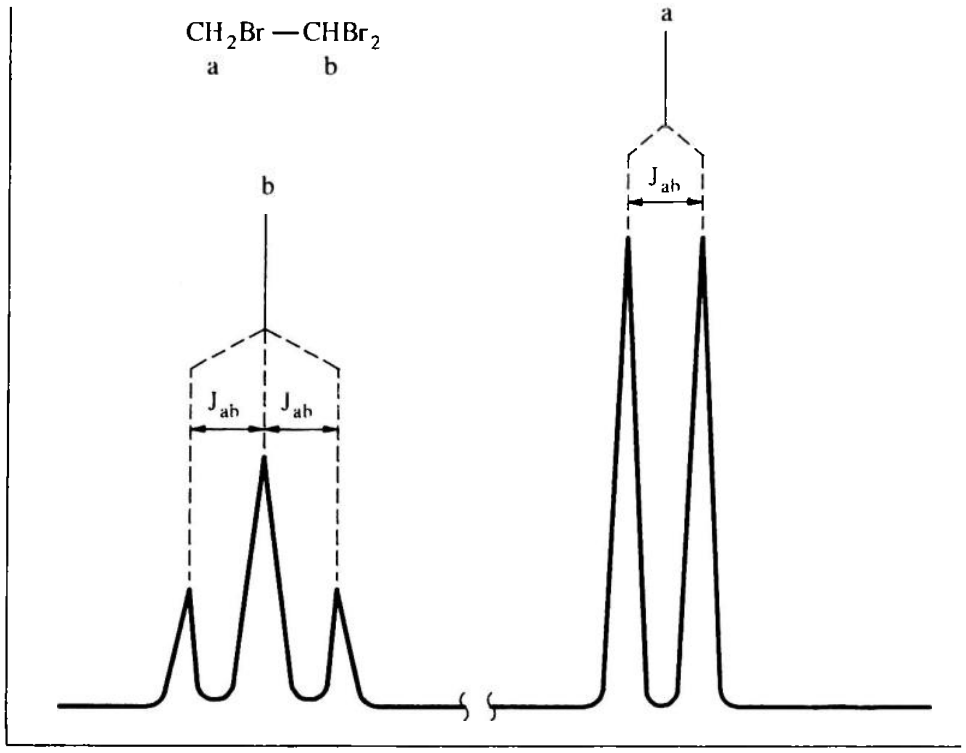


Hình 7.17 Tương tác spin-spin. Tương tác với hai proton cho triplet 1 : 2 : 1

Hình 7.18 dẫn ra một phổ ^{1}H-NMR lý tưởng của nhóm – CH – CH_2 –. Ta thấy duplet 1 : 1 (từ – CH_2 –) và triplet 1 : 2 : 1 (từ – CH –). Diện tích tổng cộng (cả hai pic) của các

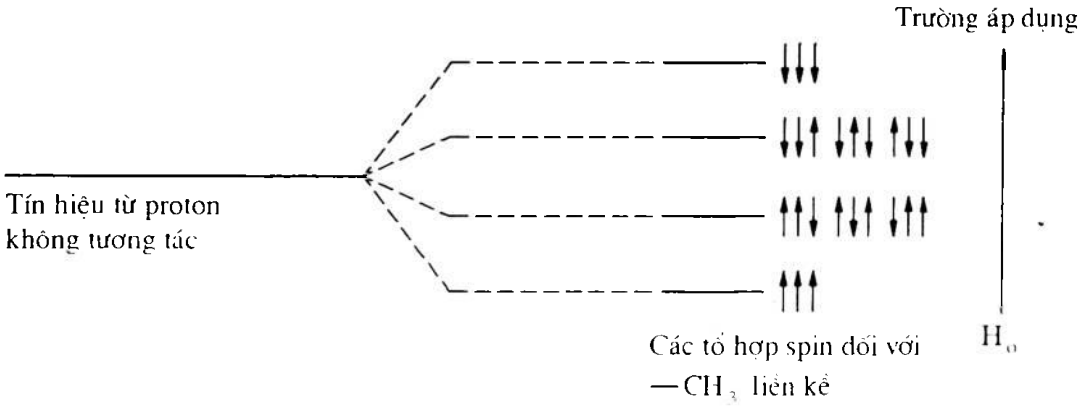
duplet hai lần lớn hơn tổng diện tích (tất cả ba pic) của triplet, bởi vì duplet là do hai proton hấp thụ gây nên, còn triplet do một proton gây nên.

Từ trích đoạn phổ cho ta thấy sự phân tách của các pic (hằng số tương tác spin-spin hay hằng số tách J, x. hình 7.18) ở duplet bằng đúng sự tách pic ở triplet (sự tương tác spin-spin là một tương tác tương hỗ, và hiệu ứng của proton bậc hai lên proton bậc ba cần phải đồng nhất với hiệu ứng của proton bậc ba lên các proton bậc hai). Ngay cả nếu chúng được xuất hiện trong phổ phức tạp có nhiều pic hấp thụ, thì sự tách pic đồng nhất cho ta biết rằng duplet này và triplet có liên quan với nhau : (hai) proton cho duplet và (một) proton cho triplet thì tương tác với nhau và do đó được gắn với các nguyên tử cacbon liền kề nhau.



Hình 7.18 Tương tác spin-spin

Như đã biết, tín hiệu NMR bị phân tách thành duplet bởi một proton gần kề và thành triplet bởi hai proton (tương đương) ở gần kề. Chúng ta có thể dự đoán gì khi sự phân tách tín hiệu do nhiều hơn hai proton đưa đến. Hình 7.19 cho thấy rằng ba proton tương đương phân tách tín hiệu thành 4 pic-một quartet- với cường độ pic tương đối 1 : 3 : 3 : 1.



Hình 7.19 Tương tác spin-spin. Tương tác với ba proton cho một quartet 1 : 3 : 3 : 1

Nói chung, có thể nhận thấy rằng một tập hợp n các proton tương đương sẽ phân tách tín hiệu NMR thành (n + 1) pic.

Khi xem lại hình 7.15 một lần nữa, ta không tìm thấy các phổ này có nhầm lẫn gì hơn. Bây giờ ta không thấy 5 hay 6 hay 7 pic, mà thay vào đó là một duplet và một triplet, hay một duplet và một quartet hay một triplet và một quartet. Ta nhận thấy mỗi một nhóm đa vạch này từ khoảng cách giữa chúng và cả kiểu cường độ đối xứng của chúng (1 :1 hay 1 : 2 : 1 hay 1 : 3 : 3 : 1). Mỗi phổ cho thấy sự hấp thụ bởi hai loại proton, nhưng thực tế chúng cho nhiều thông tin hơn.

Ta cũng cần nhớ rằng diện tích pic phản ánh số proton hấp thụ và độ bội của sự tách vạch phản ánh số proton bên cạnh, thì ta tìm ngay được những gì mà ta dự đoán trong mỗi phổ.

Trong phổ của $CHBr_2 - CH_2Br$ ta thấy :

Triplet ở trường yếu và Đuplet ở trường mạnh

Diện tích : 1 Diện tích : 2

và trong phổ của $CH_3 - CHBr_2$ ta thấy :

Quartet ở trường yếu và Đuplet ở trường mạnh

Diện tích : 1 Diện tích : 3

Trong phổ của $CH_3 - CH_2Br$ ta thấy :

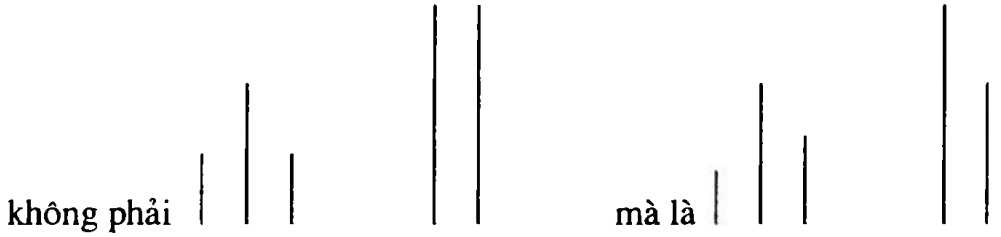
Quartet ở trường yếu và Triplet ở trường mạnh

Diện tích : 2 Diện tích : 3

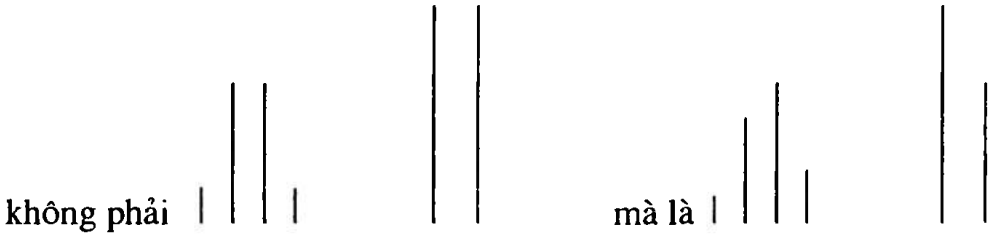
Ta thấy độ chuyển dịch hóa học phù hợp với hiệu ứng phản chắn của các halogen : trong mỗi phổ, các proton liên kết với cacbon có mang nhiều halogen hơn sẽ hấp thụ ở trường yếu hơn (δ lớn hơn).

Trong mỗi phổ, ta thấy rằng khoảng cách các pic trong cùng một multiplet (nhóm đa vạch) thì giống như trong nhóm đa vạch khác, ngay cả khi trong phổ có nhiều pic khác, chúng ta có thể phân biệt hai nhóm đa vạch này như là có tương tác.

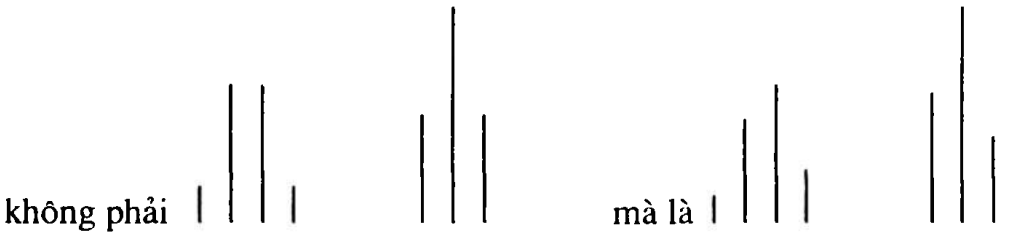
Cuối cùng, ta thấy hiện tượng mà trước đây ta chưa chú ý đến : các nhóm đa vạch khác nhau hoàn toàn không đối xứng như ta quy cho chúng. Trong phổ (a), ta thấy



và trong phổ (b)



trong phổ (c)



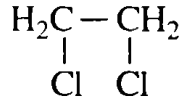
Trong mỗi trường hợp, các pic bên trong - các pic gần nhóm đa vạch có tương tác khác - thì cao hơn các pic ở bên ngoài.

Nhóm đa vạch hoàn toàn đối xứng có thể dự đoán được chỉ khi sự tách vạch giữa các nhóm đa vạch lớn hơn rất nhiều so với sự tách vạch trong nhóm đa vạch, tức là khi độ chuyển dịch hóa học lớn hơn rất nhiều so với hằng số chắn (x. mục 7.5.5). Các thí dụ dẫn ra ở đây khá điển hình và có ích trong việc nhận biết các nhóm đa vạch : ta biết trong hướng nào trường cao hay trường yếu để tìm nhóm đa vạch thứ hai.

Ta vẫn chưa trả lời được câu hỏi rất cơ bản : các proton nào trong phân tử có thể tương tác với nhau ? Ta có thể dự đoán sự phân tách spin-spin chỉ giữa các proton bên cạnh nhau, không tương đương nhau. Các proton "không tương đương" nghĩa là các proton có độ chuyển dịch hóa học khác nhau như ta đã thảo luận (x. mục7.5.2). Các proton "bên cạnh nhau" nghĩa là các proton nối với các cacbon liền kề như trong thí dụ mà ta vừa xem xét

(hình 7.15) ; đôi khi các proton cách xa nhau hơn nữa cũng có thể tương tác, đặc biệt là nếu liên kết π xen vào giữa chúng (nếu các proton ở trên cùng một cacbon mà không tương đương, thì đôi khi chúng có thể có tương tác với nhau).

Ta không thấy sự tách vạch do tương tác giữa các proton cấu thành nhóm CH_3 do chúng tương đương nhau. Ta cũng không thấy sự tách vạch do sự tương tác giữa các proton trên C–1 và C–2 của 1,2-đicloetan.

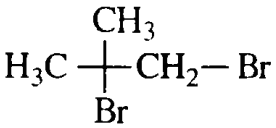


1,2-Đicloetan

không tách vạch

Mặc dầu nằm trên hai cacbon khác nhau, chúng vẫn tương đương nhau.

Trong phổ của 1,2-đibrom-2-metylpropan,

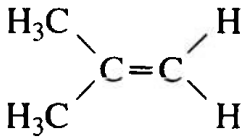


1,2-Đibrom-2-metylpropan

không tách vạch

ta không thấy sự tách vạch giữa sáu proton metyl, và giữa hai proton – CH_2 – cũng vậy. Chúng không tương đương nhau và cho các tín hiệu NMR khác nhau, nhưng chúng không nằm trên các nguyên tử cacbon kề nhau và spin của chúng không có ảnh hưởng lên nhau. Phổ NMR có chứa hai singlet có tỉ lệ diện tích pic 3 : 1 (hay 6 : 2). Do cùng nguyên nhân, ta không thấy sự tách vạch do tương tác giữa các proton trong vòng và proton ở mạch nhánh trong các ankylbenzen (hình 7.13).

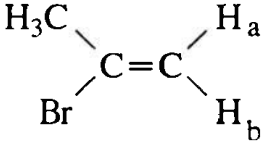
Ta không thấy sự tách vạch giữa hai proton vinyl của isobutylen bởi vì chúng tương đương nhau.



Isobutylen

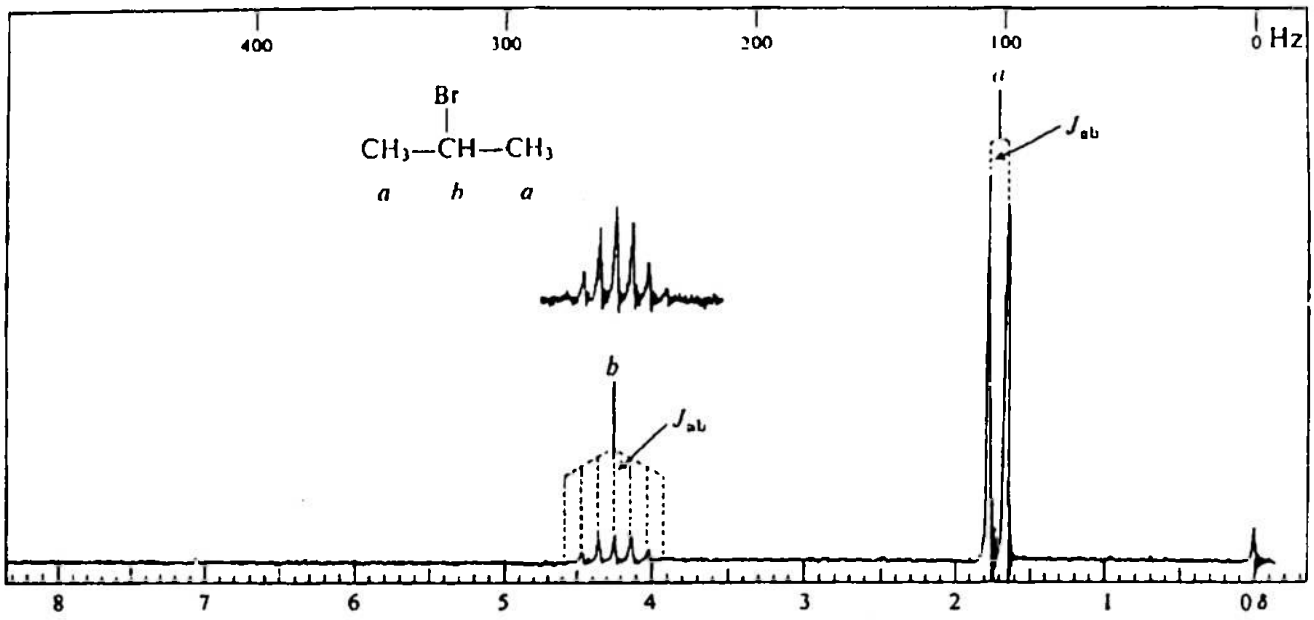
không tách vạch

Mặt khác, chúng ta có thể thấy sự tách vạch giữa hai proton vinyl trên cùng một cacbon, như trong 2-brompropen, nếu chúng không tương đương

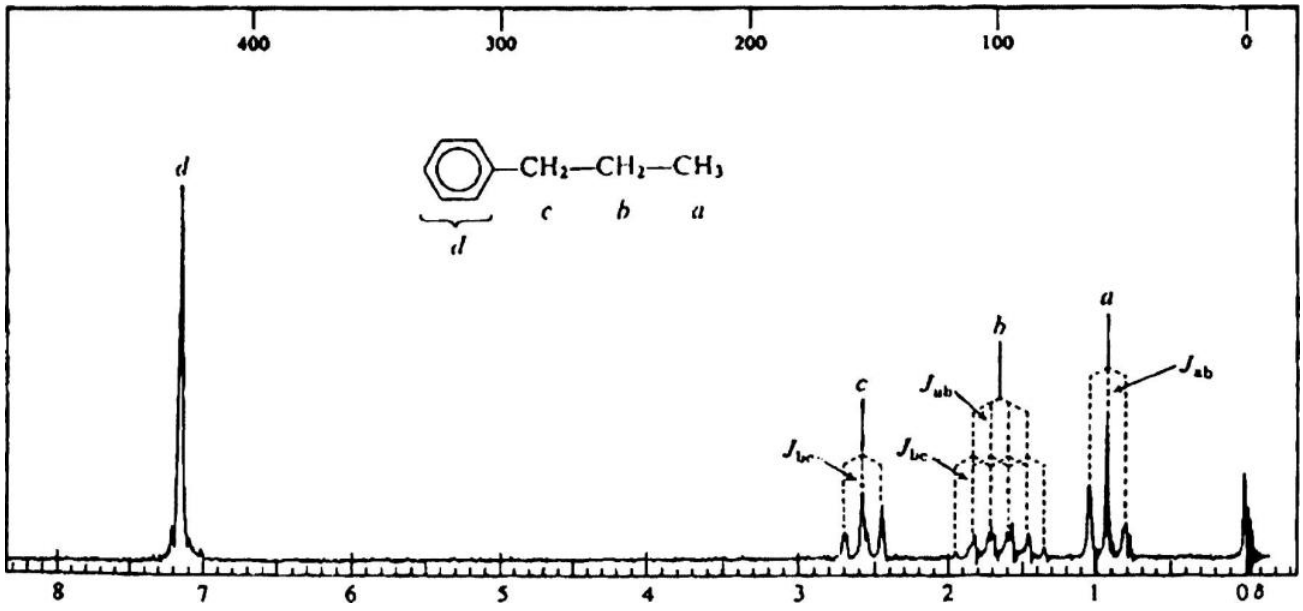


2-Brompropen

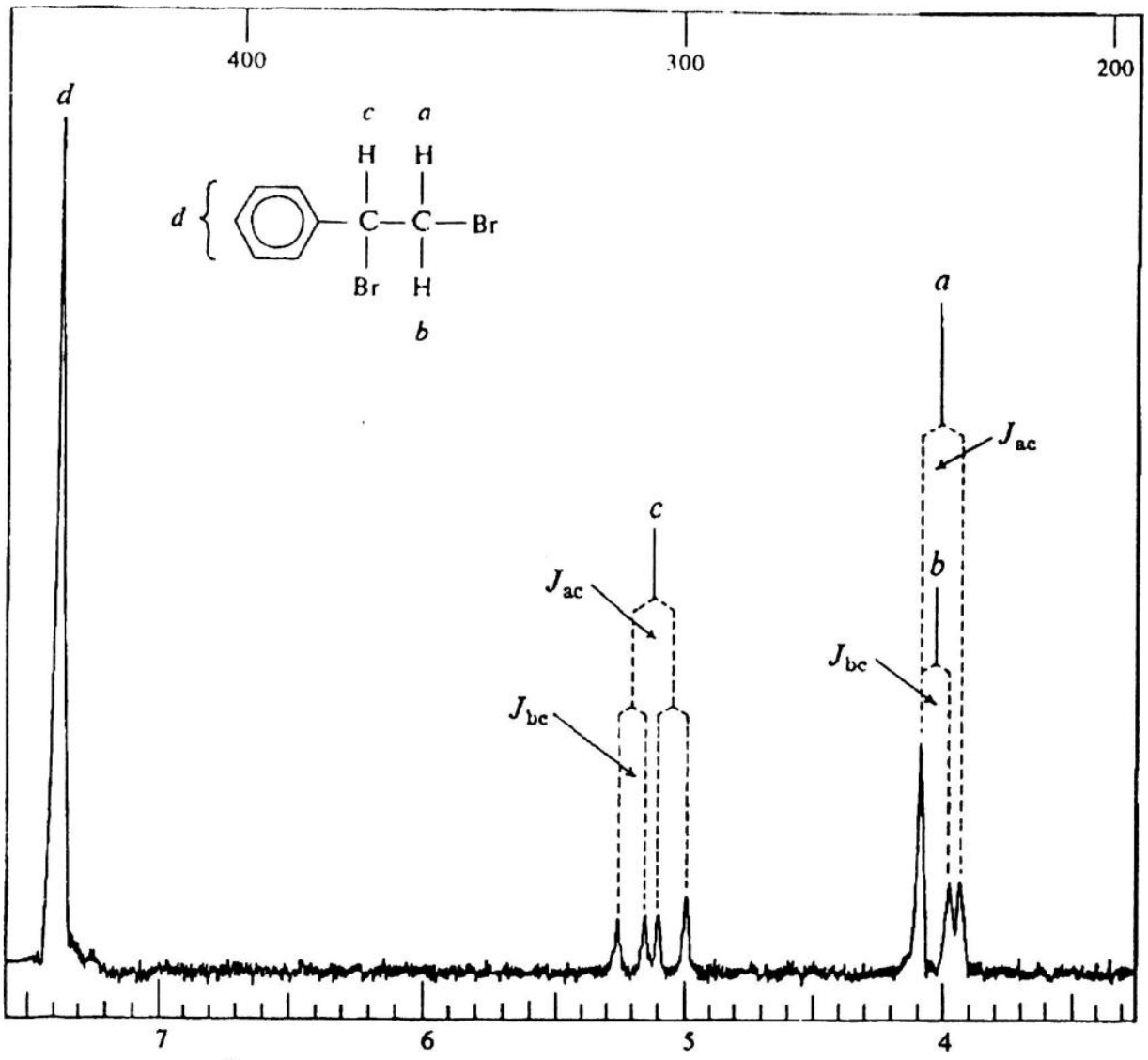
Hình 7.20 ; 7.21 và 7.22 minh hoạ một số loại tách vạch mà ta thường gặp trong phổ ^{1}H-NMR.



Hình 7.20 Phổ ^{1}H-NMR của isopropyl bromua. Sự hấp thụ bởi sáu proton metyl H_a xuất hiện ở trường cao, phân tách thành đuplet bởi một proton bên cạnh H_b. Sự hấp thụ bởi proton H_b đơn lẻ xuất hiện ở trường thấp (hiệu ứng cảm ứng của brom) phân tách thành septet bởi sáu proton bên cạnh với các pic ngoài nhỏ khó nhìn thấy.

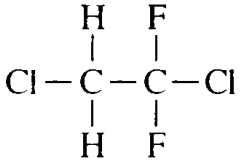


Hình 7.21 Phổ ^{1}H-NMR của n-propylbenzen. Khi chuyển về trường thấp ta thấy thứ tự đã dự đoán của các tín hiệu : a, bậc một (3H) ; b, bậc hai (2H) ; benzylic (2H) và d, thơm (5H). Các tín hiệu a và c phân tách thành triplet do hai proton bậc hai H_b. Năm proton nằm cạnh các proton bậc hai – ba ở phía này và hai ở phía bên kia – dĩ nhiên là không tương đương ; nhưng các hằng số tương tác, J_{ab} và J_{bc} gần bằng nhau và tín hiệu b xuất hiện như là sextet (5 + 1 pic). Hằng số tương tác spin-spin không chính xác bằng nhau, như đã chỉ ra bằng sự mở rộng của sáu pic.



Hình 7.22 Phổ ^{1}H-NMR của 1,2-đibrom-1-phenyletan. Các proton lập thể không đối quang H_a và H_b cho những tín hiệu khác nhau, mỗi tín hiệu phân tách thành đuplet do H_c ; các pic ở trường thấp của các đuplet nằm chồng lên nhau. (Phổ ở trên không có sự phân tách vạch do có sự tương tác giữa H_a và H_b. Ghi phổ ở độ phân giải lớn hơn cho thấy sự tương tác này : mỗi đuplet được phân tách thành quartet). Kiểu bốn vạch của c do sự phân tách liên tiếp bởi H_a và H_b (nếu J_{ac} và J_{bc} bằng nhau chẳng hạn, H_a và H_b tương đương, thì J_{ac} và J_{bc} sẽ bằng nhau, khi đó các pic ở giữa sẽ chập nhau cho triplet 1 : 2 : 1 quen thuộc.

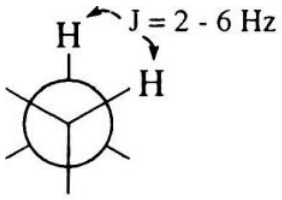
Hạt nhân flo (^{19}F) có tính chất từ cùng loại như proton. Nó sinh ra phổ ^{19}F-NMR, dù ở tổ hợp tần số - cường độ trường hoàn toàn khác ở proton. Các hạt nhân flo có thể tương tác không chỉ với nhau, và còn với proton. Hấp thụ bởi flo không xuất hiện trong phổ ^{1}H- NMR, nó nằm ở thang đo khác, nhưng sự tách vạch của tín hiệu proton bởi flo thì có thể thấy được. Tín hiệu đối với hai proton của 1,2-điclo-1,1-difloetan chẳng hạn, xuất hiên ở dạng triplet 1 : 2 : 1 với khoảng cách giữa các pic là 11 Hz (Bạn dự đoán gì về phổ ^{19}F-NMR).

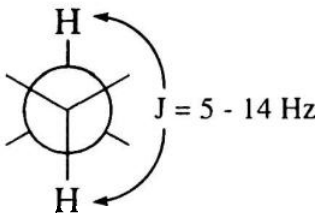


7.5.5 Phổ NMR. Hằng số tương tác spin-spin

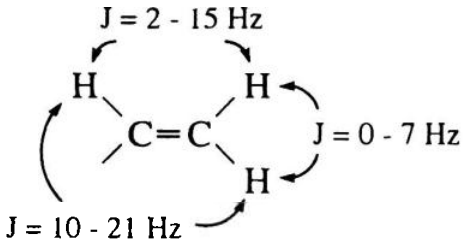
Khoảng cách giữa các pic trong nhóm đa vạch là số đo hiệu ứng của tương tác spin-spin, và được gọi là *hằng số tương tác spin-spin*, J. Sự tương tác này (không giống như độ chuyển dịch hóa học) không phụ thuộc vào từ trường cảm ứng. Giá trị của hằng số tương tác spin-spin được đo bằng Hz luôn bằng nhau, dù từ trường ngoài thế nào (tức là dù tần số radio được dùng như thế nào). Dĩ nhiên trong khía cạnh này sự phân tách spin-spin khác với độ chuyển dịch hóa học, và khi cần thiết, hai đại lượng này có thể được phân biệt dựa trên cơ sở sau : phổ được ghi ở tần số radio khác ; khi đo bằng Hz, sự tách pic do tương tác spin-spin giữ nguyên không đổi, trong khi sự tách pic do chuyển dịch hóa học lại thay đổi (khi chia cho tần số radio và do vậy chuyển thành ppm thì giá trị của độ chuyển dịch hóa học dĩ nhiên là giữ nguyên không đổi).

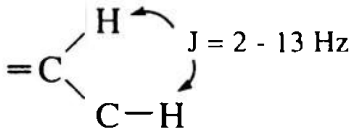
Ta có thể thấy từ những tổng kết dưới đây, độ lớn của hằng số tương tác phụ thuộc rõ rệt vào mối liên quan cấu trúc giữa các proton có tương tác. Thí dụ trong bất kì một etilen thế nào, hoặc trong bất kì cặp đồng phân hình học nào, J giữa các proton *trans* luôn luôn lớn hơn J giữa các proton *cis* ; hơn nữa, độ lớn của J thường thay đổi cùng với độ âm điện của các nhóm thế, do vậy người ta thường có thể xác định cấu hình khi không có cả hai đồng phân để xem xét.





Các proton vicinal, J thay đổi theo góc nhị diện





Các proton vinylic

Mặc dù ta không làm việc nhiều với các giá trị của hằng số tương tác spin-spin, ta nhận thấy rằng đối với nhà hóa học có kinh nghiệm, chúng có thể là đặc điểm quan trọng nhất của phổ NMR, đặc điểm này cũng cho biết một cách chính xác loại thông tin về cấu trúc phân tử.

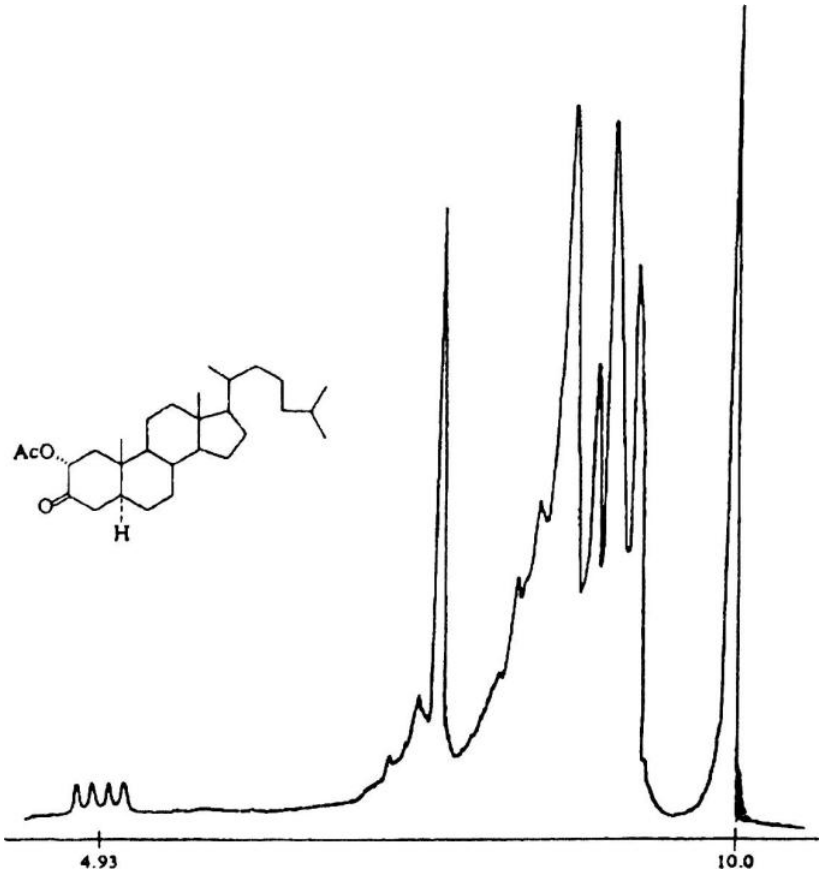
7.5.6 Phổ NMR. Các phổ phức tạp. Phép đánh dấu đoteri

Đa số các phổ NMR mà nhà hóa học hữu cơ thường gặp phức tạp hơn nhiều so với phổ có trong cuốn sách này, vậy các phổ này được phân tích như thế nào ?

Trước hết, nhiều phổ chứa một số lớn các pic có thể được phân tích hoàn toàn bằng cùng phương pháp chung như ta đã sử dụng ở đây.

Trong nhiều trường hợp, việc phân tích hoàn toàn đối với một bài toán nhất định là không cần thiết. Sự hiển nhiên của các loại khác có thể giới hạn số cấu trúc có thể có và tất cả

đều yêu cầu phổ NMR để ta lựa chọn trong số cấu trúc này. Đôi khi, tất cả những điều mà ta cần biết là có bao nhiêu loại proton và bao nhiêu proton của mỗi loại. Có lúc chỉ một đặc điểm cấu trúc vẫn còn nghi ngờ, chẳng hạn phân tử có chứa hai nhóm metyl hay một nhóm etyl ? Và câu trả lời được cho trong tập hợp các pic khó mà phân tách rõ ràng được như hình 7.23 chẳng hạn.



Hình 7.23 Phổ NMR của 2-α-axetoxicholestan-3-on. Bốn pic ở trường thấp là của proton ở C-2 mà tín hiệu của nó bị tách vạch liên tiếp bởi proton axial và proton equatorial ở C-1.

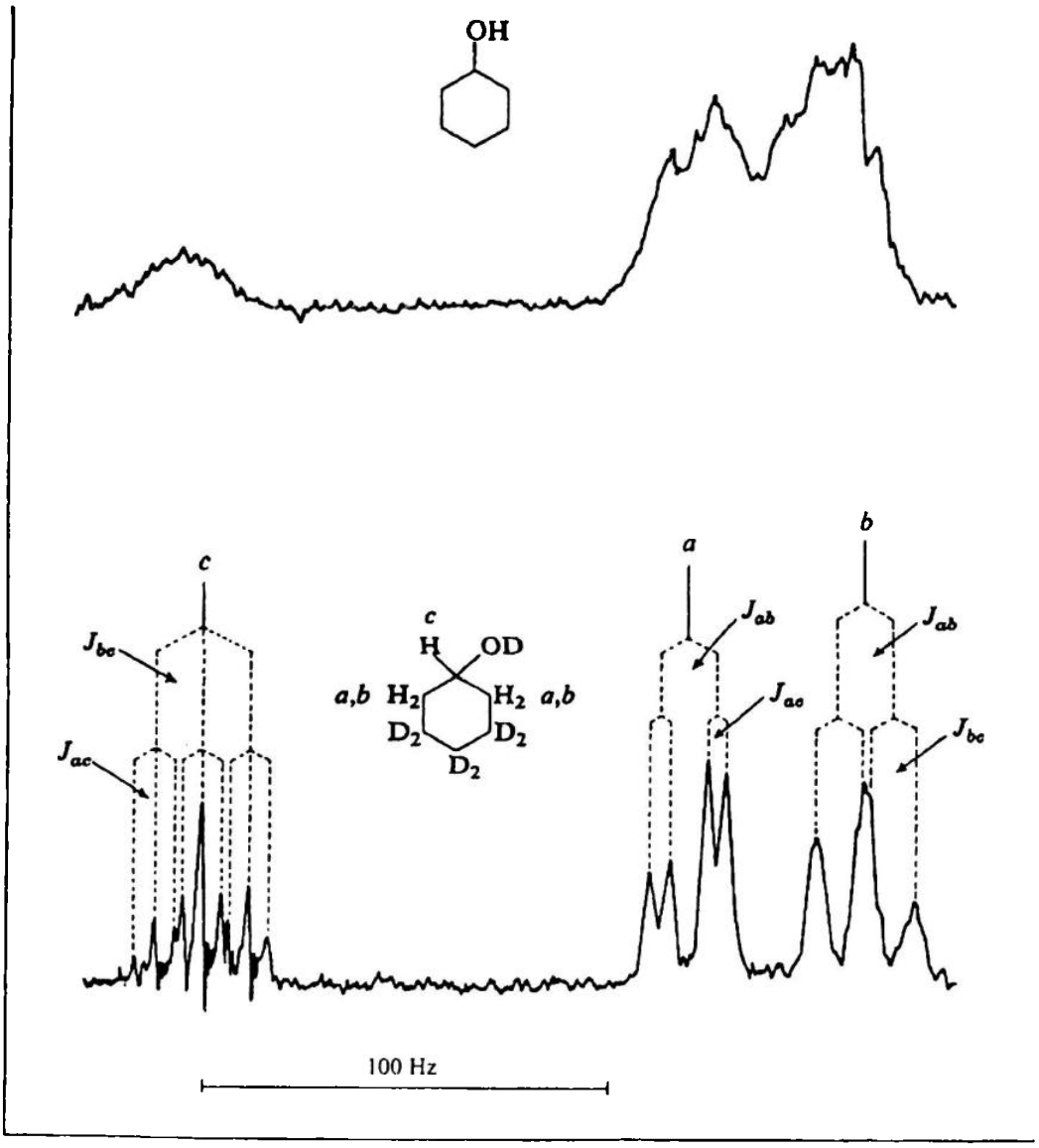
Kĩ thuật máy phổ là có thể có được và các kĩ thuật khác cũng đang được phát triển để giúp cho việc phân tích các phổ phức tạp, và để làm đơn giản hóa phổ nhận được trong thực tế. Bằng phương pháp cộng hưởng từ kép (hay sự chiếu dọi kép) chẳng hạn, tương tác spin-spin giữa hai nhóm proton có thể được loại bỏ (khử tương tác spin-spin) khi đó sẽ nhận được phổ đơn giản hơn.

Phân tử được chiếu dọi bằng hai chùm sóng có tần số radio : một chùm thông thường, mà sự hấp thụ của nó đo được, còn chùm thứ hai mạnh hơn nhiều, mà tần số của nó khác với tần số của chùm thứ nhất sao cho hiện tượng sau xảy ra : Khi cường độ từ trường đạt đến giá trị mà ở đó proton xem xét hấp thụ và cho tín hiệu thì các proton gây tách vạch sẽ hấp thụ chùm bức xạ khác rất mạnh. Các proton này bị kích thích và lật rất nhanh và nhanh đến mức proton cho tín hiệu thấy chúng không ở trong các tổ hợp sắp xếp spin khác nhau (xem 7.5.4) mà trong một sắp xếp trung bình nào đó. Các spin này coi như không tương tác với proton đang xem xét vì thế tín hiệu của proton này xuất hiện ở dạng pic đơn, không bị tách vạch.

Bởi vì *đơteri* có momen từ nhỏ hơn nhiều so với proton, nên nó hấp thụ ở trường cao hơn nhiều và như vậy không cho tín hiệu trong phổ ^{1}H-NMR. Hơn nữa, sự tương tác của nó với proton thì yếu và nó thường mở rộng ra, nhưng không tách vạch tín hiệu của proton ; ngay cả hiệu ứng này cũng có thể loại bỏ được bằng sự chiếu xạ kép.

Khi đó, sự thay thế proton bằng đơteri sẽ loại bỏ khỏi phổ NMR cả tín hiệu từ proton này và cả sự tách vạch các tín hiệu của các proton khác do nó gây nên, nghĩa là ở tất cả các vị trí đó trong phân tử không có hiđro. Thí dụ :

$CH_3 - CH_2 -$		$CH_2D - CH_2 -$		$CH_3 - CHD -$	
Triplet	Quartet	Triplet	Triplet	Đuplet	Quartet
3H	2H	2H	2H	3H	1H



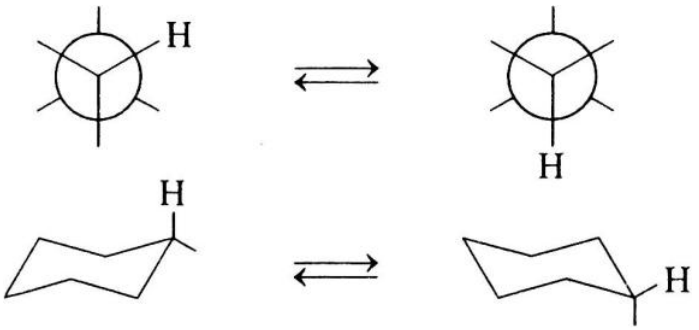
Hình 7.24 Phổ NMR của xiclohexanol (trên) và 3,3,4,4,5,5-hexađơterixiclohexanol (dưới). Với sự hấp thụ và tách vạch bởi 6 proton đã được loại trừ, kiểu tách vạch của 5 proton còn lại có thể phân tích được. Tập hợp các proton lập thể không đối quang, H_a và H_b, cho các tín hiệu khác nhau. Tín hiệu a bị phân tách liên tiếp thành đuplet bởi H_b (chỉ một H_b phân tách mỗi H_a) và bởi H_c. Tín hiệu b bị phân tách tương tự bởi H_a và H_c. Tín hiệu ở trường yếu H_c bị phân tách liên tiếp thành triplet bởi H_a (hai proton) và H_b (hai proton).

Người ta có thể sử dụng phép đánh dấu đơteri để tìm ra tín hiệu nào được tạo ra bởi proton nào : ta sẽ nhận thấy sự biến mất của tín hiệu đặc trưng khi proton ở một vị trí nhất định đã biết được thay thế bằng đơteri. Ta cũng có thể sử dụng phép đánh dấu đơteri để làm đơn giản hóa phổ phức tạp, do vậy tập hợp tín hiệu nào đó có thể được xem xét kĩ lưỡng hơn, thí dụ xem hình 7.24.

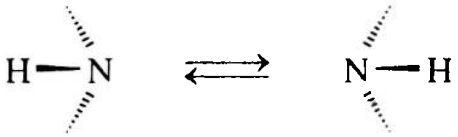
7.5.7 Sự tương đương về từ của các proton

Như đã biết, tính tương đương hay không tương đương về mặt từ của các proton là cơ sở của phổ NMR, vì vậy nó có ảnh hưởng đến cả số lượng tín hiệu và sự tách vạch của chúng. Ta hãy xem xét tỉ mỉ hơn tính tương đương này và xem nó bị ảnh hưởng như thế nào bởi tốc độ quá trình xảy ra trong phân tử.

a) Sự quay quanh liên kết đơn, như trong chuyển hóa nội phân tử giữa các cấu dạng của etan hay xiclohexan



b) Sự đảo ngược phân tử, như lật ngược phân tử hình tháp kiểu amin (x. Tập 2, chương 13)



c) Sự trao đổi proton, chẳng hạn của các ancol

$$R^*O-H^* + RO-H \rightleftharpoons R^*O-H + RO-H^*$$

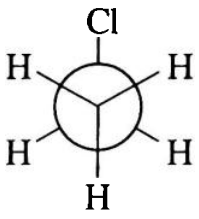
Mỗi thay đổi này của phân tử có thể làm thay đổi môi trường bao quanh, cả electron và proton, và do vậy có thể ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hóa học của proton và sự tương tác của nó với các proton khác. Câu hỏi chính là phổ ^{1}H-NMR có cho thấy proton trong mỗi môi trường bao quanh hay trong môi trường trung bình của tất cả các proton hay không. Câu trả lời ngắn gọn là tuỳ thuộc vào nhiệt độ, nó có thể thấy proton ở bất kì trạng thái nào và khả năng này còn có thể mở rộng thêm lĩnh vực ứng dụng của phổ NMR.

Khi so sánh phổ NMR với các phổ khác, người ta đã ví phổ NMR với camera có tốc độ đóng tương đối chậm. Camera như vậy có thể chụp ảnh nan hoa của bánh xe theo các cách khác nhau, phụ thuộc vào tốc độ quay của bánh xe : nan hoa sẽ rõ nét nếu bánh xe quay chậm, nan hoa bị mờ đi nếu bánh xe quay nhanh, và mất hẳn nếu bánh xe quay đủ nhanh. Cũng như vậy, sự thay đổi phân tử tương đối nhanh, thì phổ NMR nhìn thấy proton

trong một môi trường bao quanh trung bình, một bức tranh mờ nhạt ; nếu quá trình quay của phân tử xảy ra chậm thì phổ NMR thấy proton trong một môi trường bao quanh của chúng.

Trong phần này ta sẽ kiểm tra hiệu ứng của sự quay quanh liên kết đơn bằng phổ NMR và trong phần sau là ảnh hưởng của các thay đổi khác trong phân tử.

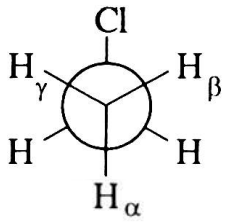
Ta hãy quay trở lại trường hợp etyl clorua (x. mục 7.5.1) và chú ý đến các proton metyl. Ở một lúc nào đó, nếu ta xem xét một phân tử riêng biệt, ta hầu như thấy nó ở cấu dạng I. Một trong các proton metyl ở vị trí *anti* với clo và hai proton khác ở vị trí *syn* ;



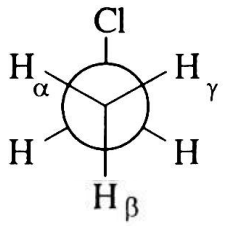
I

Rõ ràng là proton *anti* nằm ở môi trường bao quanh khác với các proton khác, và lúc này không tương đương với chúng. Tuy vậy ta thấy là ba proton metyl của etyl clorua cho một tín hiệu NMR (một triplet vì nhóm metylen bên cạnh) và do vậy phải tương đương về mặt từ tính. Tại sao như vậy ? Dĩ nhiên câu trả lời là sự quay quanh liên kết đơn là một quá trình quay nhanh khi so với "tốc độ đóng" của NMR ; "camera" NMR cho bức tranh mờ nhạt của 3 proton này. Mỗi proton được thấy trong môi trường bao quanh trung bình giống như môi trường trung bình của hai proton khác : một phần ba ở vị trí *anti* và hai phần ba ở vị trí *syn*.

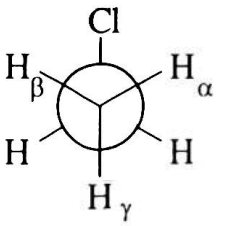
Có ba cấu dạng điển hình khác nhau của etyl clorua, II, III và IV đồng nhất (trừ proton khác chiếm vị trí *anti*). Có sự bền hóa như nhau, ba cấu dạng này phổ biến như nhau : một phần ba số phân tử cho mỗi loại. Ở một trong ba cấu dạng này, proton đã cho ở vị trí *anti* với clo và trong hai cấu dạng khác thì ở vị trí *syn*.



II

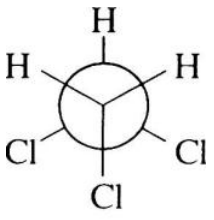


III

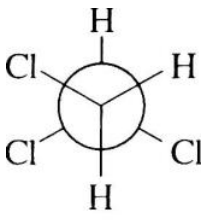


IV

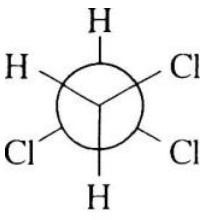
1,1,2-Tricloetan là một thí dụ khác về các cấu dạng khác nhau, nhưng kết quả thực thì như nhau : môi trường bao quanh trung bình, đồng nhất và do đó hai proton metylen tương đương về mặt từ.



V



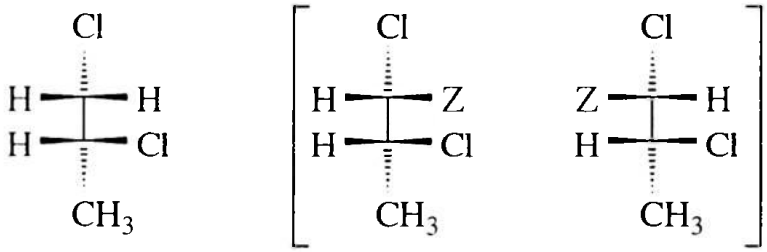
VI



VII

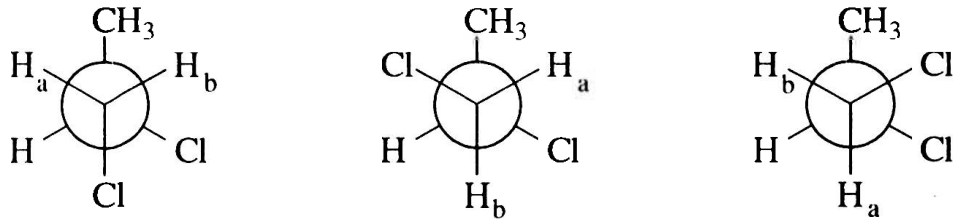
Các môi trường bao quanh của hai proton là như nhau trong V. Các môi trường bao quanh là khác nhau đối với cấu dạng VI và VII, nhưng đều được đưa đến mức trung bình do sự phân bố bằng nhau của tất cả các cấu dạng đối quang. [Tuy nhiên ở đây ta không thể nói là môi trường bao quanh là như thế nào trừ khi ta biết tỉ lệ V so với *biến thể raxemic* (VI + VII)].

Với các proton lập thể không đối quang tình hình có khác : các proton lập thể không đối quang là không tương đương và không có phép quay nào thay đổi điều đó. Ta thấy rõ rằng (x. mục 7.5.1) hai proton C-1 của 1,2-điclopropan, $CH_3CHClCH_2Cl$ là các proton lập thể không đối quang, vì vậy việc thay thế của một proton trong số đó bằng một nguyên tử Z sẽ cho các đồng phân lập thể không đối quang.



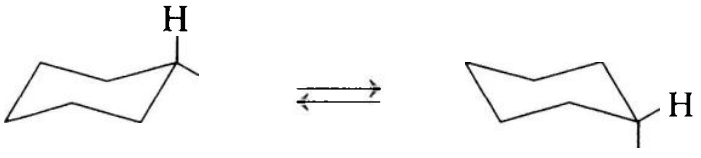
1,2-Điclopropan

Sự quay không thể chuyển các đồng phân lập thể không đối quang hoặc không thể làm cho các proton H_a và H_b tương đương nhau. Không có cấu dạng nào trong số các cấu dạng VIII, IX hay X có môi trường bao quanh của hai proton là giống nhau ; hoặc không có cặp cấu dạng đối quang để làm cân bằng các môi trường bao quanh của chúng. (Điều này là thực kể cả khi hợp chất là quang hoạt hay không quang hoạt ; sự có mặt hay vắng mặt của phân tử đối quang không ảnh hưởng đến môi trường bao quanh của proton trong bất kì phân tử riêng biệt nào). Các proton lập thể không đối quang này cho các tín hiệu khác nhau, tương tác với proton trên C-2 (với các hằng số tương tác khác nhau) và với nhau.



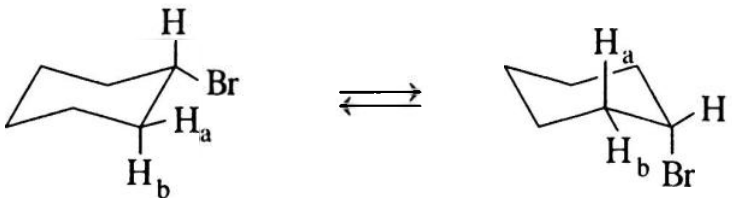
VII IX X

Đối với xiclohexan, tình huống cũng hoàn toàn như vậy, do sự chuyển hóa của dạng ghế này sang dạng ghế khác đòi hỏi có sự quay xung quanh các liên kết đơn. Trong bất kì cấu dạng ghế nào cũng đều có hai loại proton : sáu proton equatorial và sáu proton axial. Do đó có một tín hiệu NMR đơn cho tất cả 12 proton này, vì môi trường bao quanh trung bình của chúng là đồng nhất : một nửa equatorial, một nửa axial.



Tuy nhiên, nếu ta thay thế một proton bằng brom chẳng hạn thì hình ảnh sẽ thay đổi. Các proton axial và equatorial trên mỗi cacbon là các proton lập thể không đối quang : sự

thay thế một proton này cho đồng phân lập thể không đối quang *cis*, sự thay thế proton khác cho đồng phân lập thể không đối quang *trans*. Các proton H_a và H_b hay bất kì cặp geminal khác trên vòng, có các môi trường bao quanh khác nhau. Khi H_a ở vị trí equatorial, thì Br cũng ở vị trí đó và khi H_a ở vị trí axial thì Br cũng ở vị trí axial, H_b luôn luôn chiếm vị trí ngược lại với Br. Hơn nữa, tính bền hóa và do vậy độ phổ biến của hai cấu dạng này nói chung là khác nhau, và H_a và H_b sẽ sử dụng phần thời gian khác nhau ở các vị trí axial và equatorial ; tuy nhiên, ngay cả khi có sự trùng hợp ngẫu nhiên, các cấu dạng có tính bền hóa như nhau, thì H_a và H_b vẫn không tương đương.



Ta cần tiếp tục bàn luận trường hợp mà khi đó tốc độ quay quanh các liên kết đơn nhanh đến nỗi phổ kế NMR nhận ra các proton trong môi trường bao quanh trung bình của chúng. Đó là tình huống thông thường, chính là tình huống mà trước đây ta đã xác định được tính tương đương về từ : nếu sự thế của một trong hai proton bằng Z sẽ nhận được cùng sản phẩm (hay những cặp đối quang) thì các proton là tương đương. Ta bỏ qua các cấu dạng khi xác định tính đồng nhất của hai sản phẩm.

Bây giờ bằng cách hạ thấp nhiệt độ, ta có thể làm chậm một cách thích hợp sự quay quanh các liên kết đơn, thì ta có thể dự đoán rằng phổ NMR phản ánh môi trường bao quanh "xảy ra tức thời" của các proton trong mỗi cấu dạng. Đó là thực chất những gì xảy ra. Chẳng hạn, vì xiclohexan được làm lạnh, pic nhọn đơn quan sát thấy ở nhiệt độ phòng sẽ mở rộng ra và sau đó ở gần – 70°C sẽ phân tách thành hai pic, và ở – 100°C sẽ phân tách hoàn toàn : một pic là do các proton axial, còn pic kia là do các proton equatorial. Điều đó không có nghĩa là phân tử bị "đông cứng" thành cấu dạng đơn giản ; nó vẫn còn chuyển hóa giữa hai cấu dạng ghế (tương đương) ; proton đã cho ở vị trí axial ở thời điểm này và ở equatorial ở thời điểm khác sau đó. Lúc này thời gian chuyển hóa nội phân tử đủ dài để ta "chụp ảnh" được phân tử, không phải là cấu dạng bị nhoè mà là sắc nét.

Nhờ nghiên cứu sự mở rộng pic hay sự hợp lại thành một của hai pic, ta có thể đánh giá $E_{hoạt\ động}$ của sự quay. Thực vậy, bằng phương pháp này, người ta đã tính được hàng rào năng lượng của sự quay là 46 kJ/mol.

7.5.8 Phổ ^{13}C-NMR

Tương tự như proton, một trong các đồng vị của cacbon, ^{13}C là hạt nhân cho phổ NMR. Phổ ^{13}C-NMR được sinh ra theo cách giống như phổ ^{1}H-NMR, và các nguyên tắc cơ bản mà chúng ta đã học trước kia cũng áp dụng được ở đây. Tuy nhiên, thực tế việc nhận được phổ có thể sử dụng được đối với ^{13}C-NMR thì khó hơn so với ^{1}H-NMR và đòi hỏi máy tính vi hơn. Các phương pháp công cụ như thế được phát triển trong những năm khoảng 1970, và hiện nay phổ ^{13}C-NMR được sử dụng một cách phổ biến để bổ sung cho phổ ^{1}H-NMR.

Để phân biệt hai loại phổ NMR này, chúng ta sẽ sử dụng thuật ngữ ^{13}C-NMR và ^{1}H-NMR, khi dùng riêng NMR thì có nghĩa là ^{1}H-NMR.

Đồng vị ^{13}C chỉ chiếm 1,1% hàm lượng cacbon thiên nhiên, nhưng độ nhạy của phổ kế hiện đại đủ để đo phổ ^{13}C-NMR. Thực vậy, như ta sẽ thấy trong phần sau, hàm lượng thiên nhiên thấp thực tế là có lợi.

Phổ ^{13}C-NMR cho nhiều loại thông tin như ^{1}H-NMR những thông tin trực tiếp là về khung cacbon mà không có proton gắn với nó.

a) Số lượng tín hiệu cho ta biết có bao nhiêu cacbon khác nhau hay nhóm cacbon tương đương khác nhau có ở trong phân tử.

b) Sự tách vạch tín hiệu cho ta biết có bao nhiêu hiđro gắn với mỗi cacbon.

c) Độ chuyển dịch hóa học cho ta biết sự lai hóa (sp^3, sp^2, sp) của mỗi cacbon.

d) Độ chuyển dịch hóa học cho ta biết môi trường electron bao quanh mỗi cacbon đối với nhau, cacbon gần bên cạnh hay các nhóm chức.

7.5.9 Phổ ^{13}C-NMR. Sự tách vạch

Một trong những vấn đề chính của phổ ^{13}C-NMR là sự tách vạch các tín hiệu : sự tách quá nhiều và do vậy phổ quá phức tạp, diễn giải không dễ dàng.

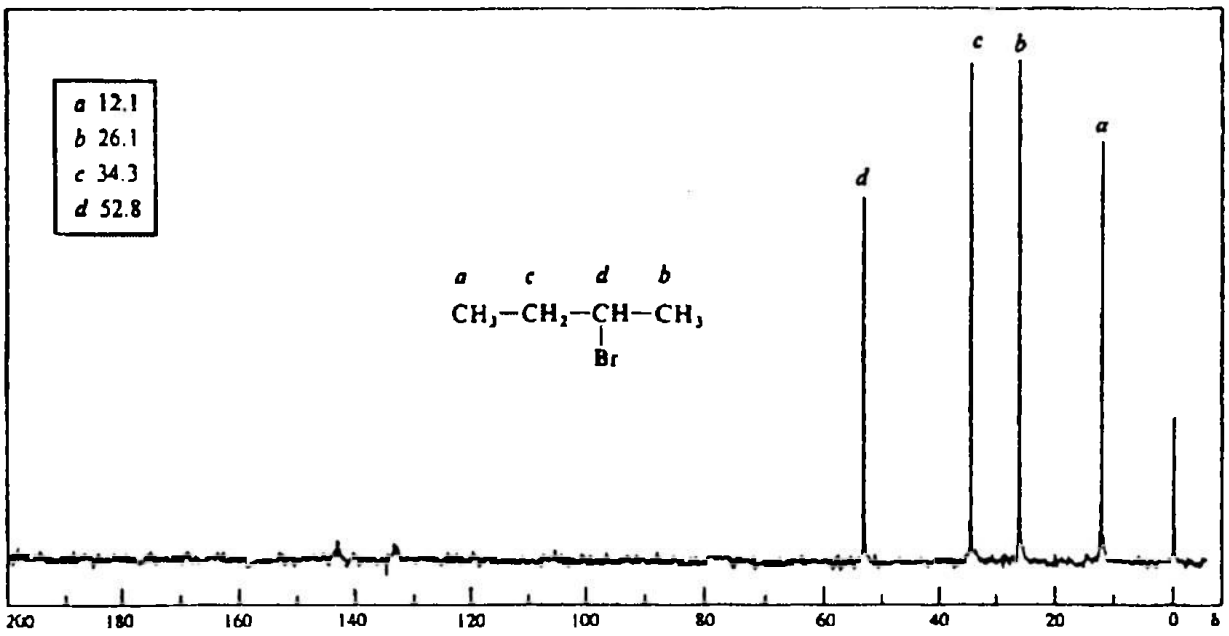
Vì hàm lượng tự nhiên của ^{13}C chỉ có 1,1% nên xác suất để hai nguyên tử ^{13}C có mặt đồng thời trong cùng một phân tử thông thường là rất nhỏ bé. Do đó trên phổ ^{13}C-NMR ta không thấy có tương tác spin-spin ^{13}C-^{13}C. Cũng vì hàm lượng ^{13}C rất thấp nên trên phổ ^{1}H-NMR ta không thấy được sự tách tín hiệu của proton gây nên bởi ^{13}C (bởi vì hầu hết các nguyên tử hiđro gắn với ^{12}C).

Trong phổ ^{13}C-NMR không thể thấy *hấp thụ* do proton vì các tín hiệu này nằm ngoài thang đo. Nhưng ta có thể thấy sự tách vạch tín hiệu của cacbon đó do proton gây nên : proton gắn với cacbon này và proton gắn với cacbon ở xa hơn. Trừ khi có gì đó tác động, nếu không phổ ^{13}C-NMR sẽ bao gồm nhiều nhóm đa vạch chồng lên nhau rất khó diễn giải.

Sự tách vạch không mong muốn đó được loại trừ bằng sự khử tương tác spin-spin ^{1}H-^{13}C. Sự khử tương tác này có thể làm được theo hai phương pháp chính phụ thuộc vào tần số bức xạ sử dụng trong cộng hưởng kép.

Một phương pháp khử tương tác cho phép loại bỏ hoàn toàn tương tác của các proton. Phổ thu được gọi là phổ ^{13}C khử hoàn toàn tương tác spin-spin, hoặc gọn hơn là phổ khử tương tác spin-spin. Phổ này không cho bất kì sự tách vạch nào ; nó gồm các pic đơn lẻ, mỗi pic cho mỗi cacbon, hay mỗi nhóm cacbon tương đương trong phân tử. Ngay cả với phân tử rất phức tạp, một phổ như vậy đơn giản một cách đáng kinh ngạc. Đó là loại phổ dễ dàng giải thích nhất cho phân tích cấu trúc.

Chẳng hạn, xem hình 7.25, cho thấy phổ khử hoàn toàn tương tác spin-spin của *sec*-butyl bromua. Phân tử này có 4 cacbon, tất cả đều khác nhau, tức là không tương đương.

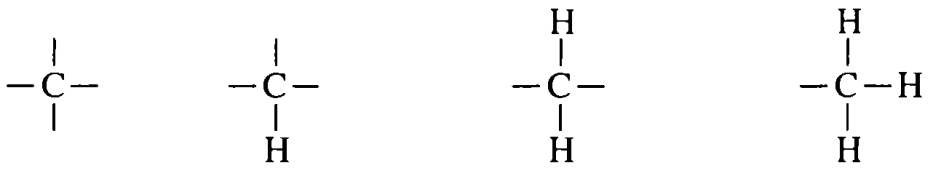


Hình 7.25 Phổ ^{13}C-NMR loại bỏ tương tác proton của *sec*-butyl bromua

Trong phổ ta thấy 4 pic, mỗi pic cho mỗi cacbon. Chúng ta phán đoán tính tương đương hay không tương đương của cacbon theo cách như đã làm với proton (x. mục 7.7). Ta không được quên rằng giống như proton, cacbon là tương đương về mặt hóa học cần phải tương đương về mặt hóa học lập thể : trong môi trường đối xứng, cacbon lập thể không đối quang sẽ cho các tín hiệu khác nhau, còn cacbon đối quang thì không.

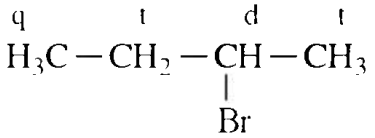
Phương pháp khử tương tác thứ hai (off-resonance) cho phổ với sự tách vạch tín hiệu cacbon chỉ bởi *các proton gắn với bản thân cacbon đó*. Tức là ta chỉ thấy tương tác $^{13}C - H$ và không thấy tương tác $^{13}C - C - H$ hay $^{13}C - C - C - H$. Phổ này gọi là phổ ^{13}C khử một phần tương tác spin-spin. Ta sẽ quy cho loại phổ này như là phổ tương tác proton.

Đối với mỗi cacbon, độ bội của tín hiệu phụ thuộc vào việc có bao nhiêu proton gắn với nó ;

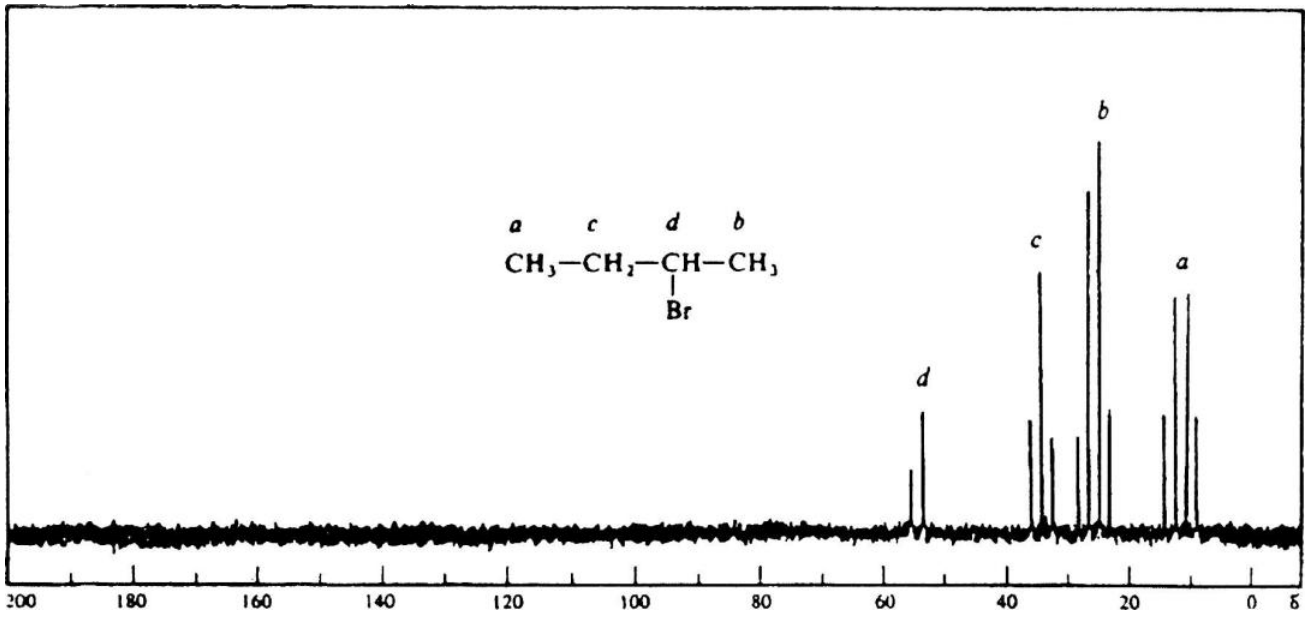


Không có proton	Một proton	Hai proton	Ba proton
Singlet	Đuplet	Triplet	Quartet

Trong hình 7.26 chẳng hạn, ta lại xem phổ ^{13}C-NMR của *sec*-butyl bromua, nhưng lần này là phổ tương tác proton. Mỗi pic là một nhóm đa vạch : ta thấy một đuplet, một triplet và hai quartet,



sec-Butyl bromua



Hình 7.26 Phổ ^{13}C-NMR tương tác proton của *sec*-butyl bromua

Bây giờ ta có hai loại phổ ^{13}C-NMR cho ta hai loại thông tin về cấu trúc phân tử. Phổ loại bỏ tương tác proton cho ta biết có bao nhiêu loại cacbon khác nhau, và phổ tương tác proton cho ta biết có bao nhiêu proton gắn với mỗi cacbon đó. Các phổ này cũng cho ta hình ảnh khá chi tiết về phân tử.

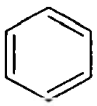
7.5.10 Phổ ^{13}C-NMR. Sự diễn giải phổ

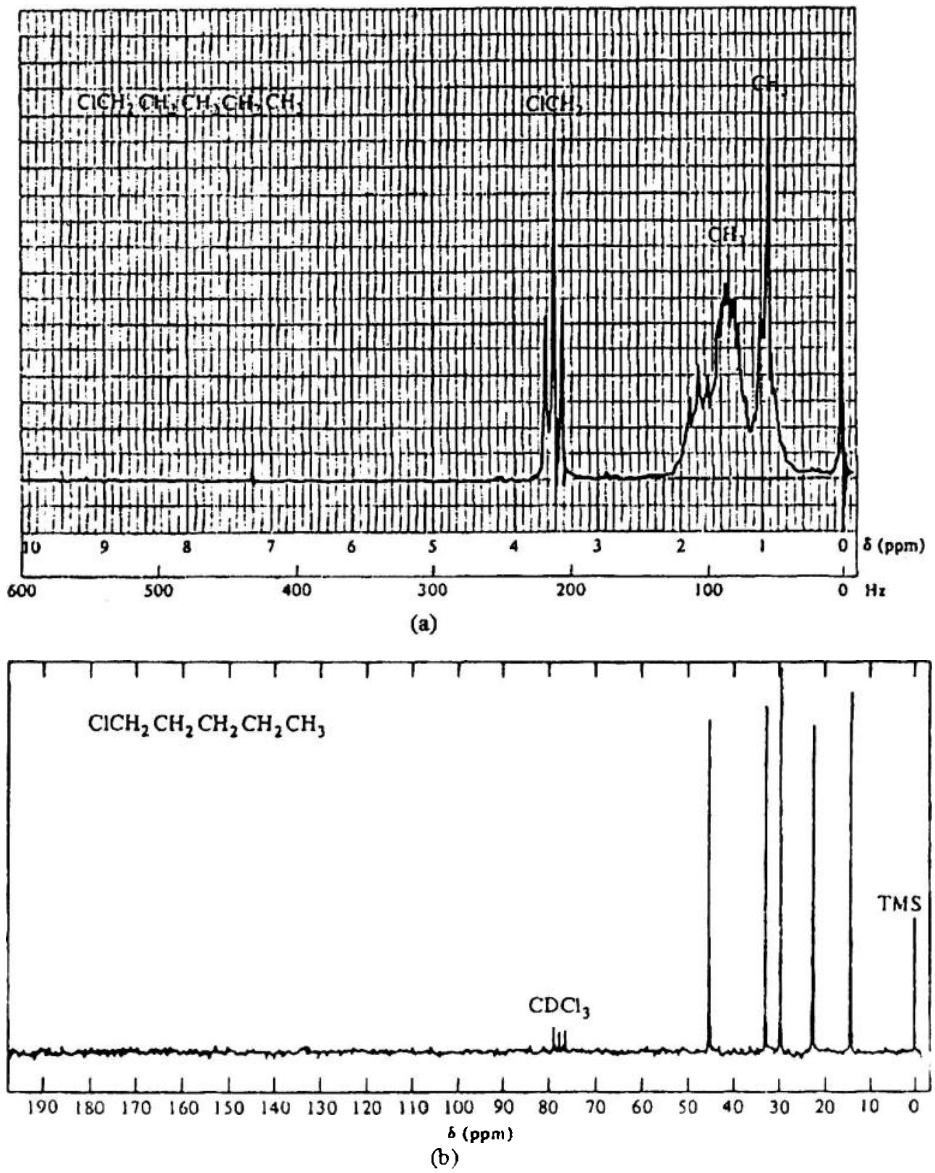
Hình 7.27 chỉ ra phổ ^{1}H-NMR và phổ ^{13}C-NMR của 1-clopentan. So sánh hai phổ sẽ giúp ta định hướng về hình dạng của phổ ^{13}C-NMR và những thông tin mà phổ ^{13}C-NMR mang lại.

Đầu tiên và quan trọng nhất, phổ ^{13}C-NMR có khả năng phân biệt giữa các hạt nhân không tương đương rõ hơn so với phổ ^{1}H-NMR. Chỉ có tín hiệu phân biệt rõ ràng ở trong phổ proton của 1-clopentan ở hình 7.27a là triplet nằm ở δ = 3,5 ppm. Có một triplet bị chuyển dịch mạnh ở δ = 0,9 ppm của nhóm metyl, trong khi các proton khác xuất hiện dưới dạng nhiều vạch rộng ở δ = 1 đến 2 ppm. Mặt khác, phổ ^{13}C-NMR ở hình 7.27b gồm năm pic phân biệt rõ, mỗi pic là một cacbon của 1-clopentan. Cũng cần lưu ý đến độ chuyển dịch hóa học được phân cách rộng của năm pic này, chúng bao trùm phạm vi trên 30 ppm so với dưới 3 ppm đối với các tín hiệu proton của cùng một hợp chất. Nói chung, các tín hiệu proton trải dài trên phạm vi 12 ppm ; còn các tín hiệu của ^{13}C trải dài một phạm vi trên 200 ppm.

Độ chuyển dịch hóa học trong phổ ^{1}H-NMR được đo so sánh với proton của tetrametyl silan ; độ chuyển dịch hóa học trong phổ ^{13}C-NMR được đo so sánh với cacbon của tetrametyl silan. Bảng 7.4 liệt kê phạm vi của độ chuyển dịch hóa học đặc trưng đối với một vài dạng đại diện của các kiểu nguyên tử cacbon.

Bảng 7.4 Độ chuyển dịch hóa học của một số cacbon tiêu biểu

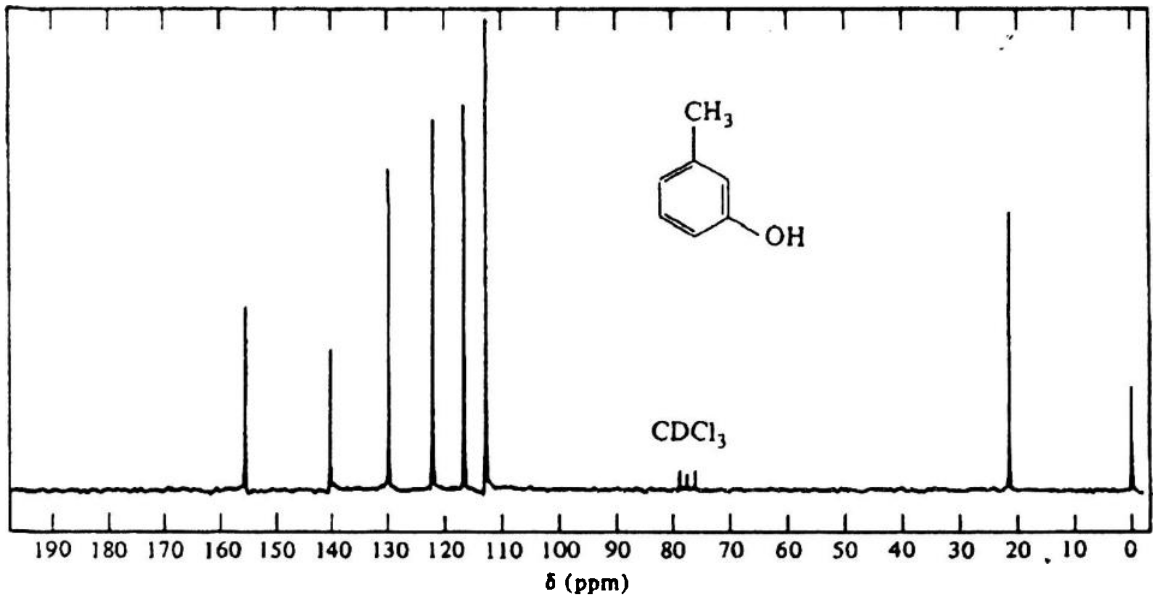
Kiểu cacbon	Độ chuyển dịch hóa học (δ), ppm	Kiểu cacbon	Độ chuyển dịch hóa học (δ), ppm
RCH_3	0 – 35	> C = C <	100 – 150
R_2CH_2	15 – 40		
RCH_2Br	20 – 40		
RCH_3	25 – 50		110 – 175
RCH_2Cl	25 – 50		
RCH_2NH_2	35 – 50	> C = O	190 – 220
RCH_2OH	50 – 65		
– C ≡ C –	65 – 90		



Hình 7.27 (a) Phổ ^{1}H-NMR của 1-clopentan ; (b) Phổ ^{13}C-NMR của 1-clopentan

Khía cạnh thứ hai của phổ ^{13}C-NMR ở trên hình 7.27b là tất cả các pic đều là singlet. Lí do của việc không có tương tác $^{13}C - {}^{13}C$ là vì chỉ có 1,1% của tất cả các nguyên tử cacbon ở bất kì mẫu đã cho nào là ^{13}C. Xác suất để có hai nguyên tử ^{13}C trong cùng một phân tử là hoàn toàn nhỏ. Tuy nhiên, việc không có sự phân tách do tương tác $^{13}C - H$ phản ánh quyết định thận trọng khi đo phổ dưới các điều kiện loại trừ được sự phân tách này. Một hạt nhân ^{13}C có thể tương tác mạnh với các proton gắn trực tiếp với nó, cũng như với các proton phân cách bởi hai, ba liên kết, hoặc thậm chí nhiều hơn. Vô số tương tác $^{13}C - H$ nhận được sẽ làm cho phổ quá phức tạp, rất khó diễn giải. Một kĩ thuật gọi là *xoá tương tác dải rộng* loại bỏ tất cả các tương tác proton-cacbon, và tạo ra một dạng phổ như được chỉ ra ở hình 7.27b.

Có một kĩ thuật khác gọi là *xoá tương tác ngoài vùng cộng hưởng* loại tất cả các tương tác cacbon-proton, trừ những tương tác liên quan đến các hạt nhân liên kết trực tiếp. Như vậy, cacbon metin (CH) xuất hiện như một đuplet, cacbon metylen (CH_2) như một triplet, còn cacbon metyl (CH_3) như một quartet. Cacbon không gắn với hiđro được gọi là cacbon bậc bốn và xuất hiện như một singlet. Thông thường, một phổ cacbon được ghi theo cách xoá tương tác dải rộng, các tín hiệu được ấn định một cách không chắc chắn dựa trên cơ sở của độ chuyển dịch hóa học của chúng và sau đó ghi phổ theo cách xoá tương tác ngoài vùng cộng hưởng để khẳng định sự ấn định này. Trong phổ xoá tương tác ngoài vùng cộng hưởng của 1-clopentan, tất cả các tín hiệu là triplet, trừ pic ở δ = 13,9 ppm là một quartet phải tương ứng với nhóm metyl.



Hình 7.28 Phổ ^{13}C-NMR của *m*-cresol

Nét đặc trưng cuối cùng của phổ ^{13}C-NMR được nêu ra là sự liên quan của cường độ pic. Do có sự khác nhau về tốc độ hồi phục của hạt nhân, nên các phổ được đo bằng kĩ thuật xung hồi phục khi sử dụng phương pháp phổ ^{13}C-NMR biến đổi Furier chịu sự sai lệch về cường độ tín hiệu. Sự sai lệch này được thấy rất rõ đối với cacbon không có hiđro thế, như phổ ^{13}C-NMR của *m*-metylphenol (*m*-crezol) được chỉ ra ở hình 7.28. Ngoài tín

hiệu của nhóm metyl ở δ = 21 ppm, có sáu tín hiệu của 6 cacbon thơm trong khoảng từ δ = 112 đến 155 ppm. Hai trong số các pic này nhỏ hơn nhiều so với các pic khác chính là ứng với 2 nguyên tử cacbon, tức C1 và C2, không mang hiđro gắn với nhóm metyl và nhóm hiđroxyl, tức là C-1 và C-3.

Cả phổ ^{13}C-NMR và phổ ^{1}H-NMR đều là kĩ thuật có hiệu lực để xác định cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ. Chúng có đặc tính "không làm phân huỷ", tức là mẫu đo có thể được thu hồi toàn bộ sau khi ghi phổ. Do vậy, người ta không bao giờ phải đối mặt với vấn đề phải lựa chọn nên ghi phổ proton hay phổ cacbon ; cả hai có thể ghi bằng các thí nghiệm liên tiếp trên cùng một mẫu. Hai dạng phổ cộng hưởng từ cho những thông tin bổ sung. Ở phần trên chúng ta đã xét một phương pháp phân tích không phân huỷ khác, phương pháp phổ hồng ngoại, là phương pháp hỗ trợ đắc lực cho NMR.

7.5.11 Sử dụng phổ DEPT để tính toán số hiđro liên kết với ^{13}C

Thông thường, một thí nghiệm cộng hưởng từ xung biến đổi Fourier (pulse FT-NMR) đơn giản bao gồm các giai đoạn sau:

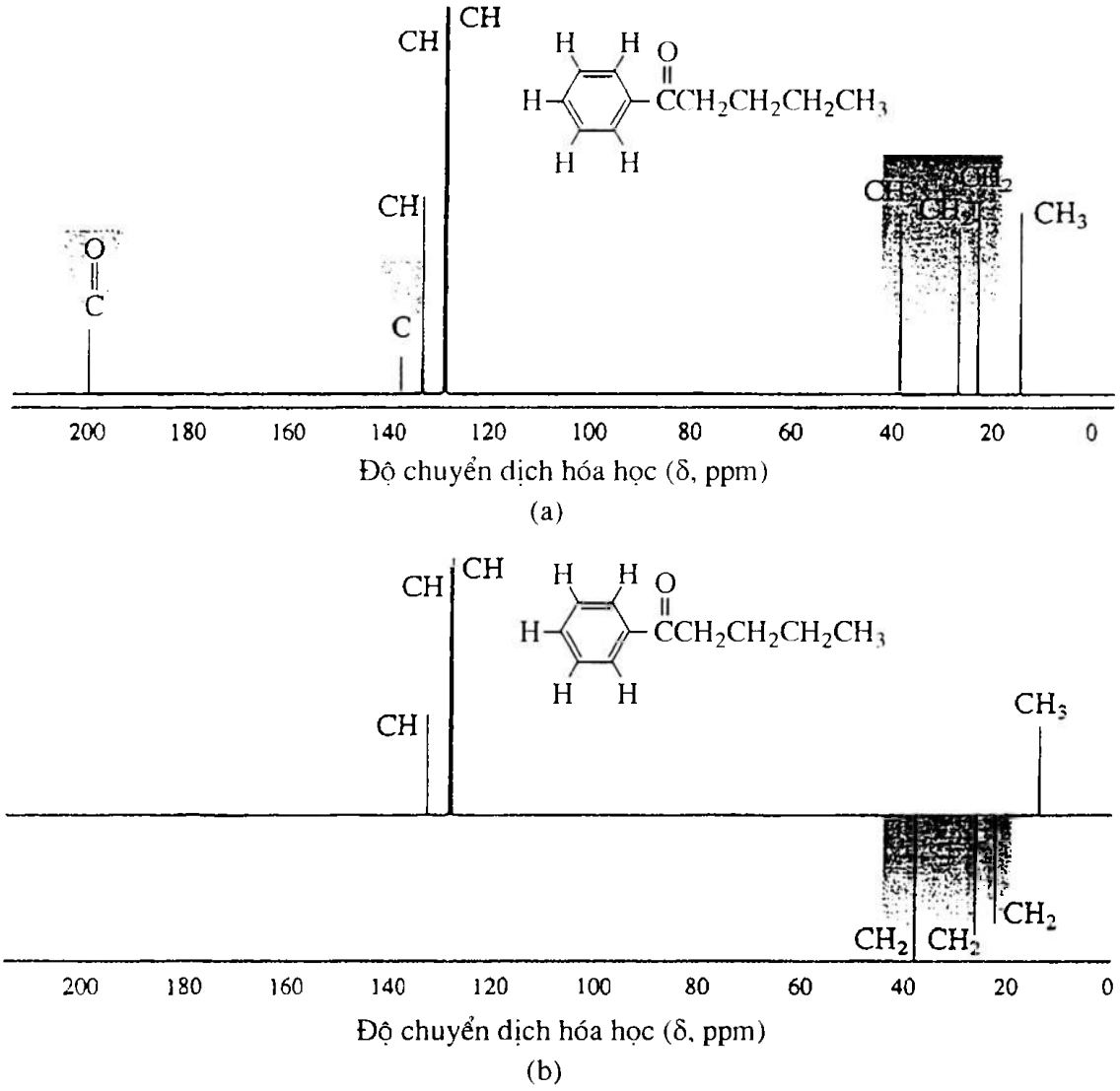
1. Sự cân bằng của các hạt nhân giữa các trạng thái spin thấp hơn và cao hơn dưới ảnh hưởng của từ trường.
2. Sự đặt vào một xung tần số radio để tạo ra sự dư hạt nhân ở trạng thái spin cao hơn.
3. Sự thu nhận các dữ liệu phân rã cảm ứng tự do (free-induction decay data) trong khoảng thời gian mà sự phân bố cân bằng của spin hạt nhân được khôi phục lại.
4. Xử lí toán học (biến đổi Fourier) của dữ liệu để vẽ biểu đồ phổ.

Dãy xung (giai đoạn 2 và 3) có thể được lặp lại hàng trăm lần để tăng tỉ lệ số tín hiệu trên nhiễu (signal-to-noise ratio). Khoảng thời gian của giai đoạn 2 là cỡ mili giây và khoảng thời gian của giai đoạn 3 là cỡ 1 giây.

Tiến bộ chính trong NMR được thực hiện bằng bộ chuyển phát tần số cao thứ hai bức xạ tại vài điểm của mẫu của quá trình xung. Có một số kĩ thuật như vậy và ta có thể mô tả một kĩ thuật được gọi là **distortion less enhancement of polarization transfer** (sự tăng cường không biến dạng của sự chuyển phân cực hóa), viết tắt là DEPT.

Trong phương pháp DEPT, bộ chuyển phát thứ hai kích thích ^{1}H, làm ảnh hưởng đến dạng phổ ^{13}C. Một phổ thực nghiệm DEPT điển hình minh họa cho trường hợp của *n*-butylphenylxeton (1-phenylpentan-1-on) được dẫn ra trên hình 7.29.

Ngoài phổ thông thường được biểu diễn trong hình 7.29a có thêm bốn phổ được ghi bằng cách sử dụng dãy xung được mô tả ở trên. Trên phổ 7.29b, tín hiệu cacbon của các nhóm CH_3 và CH xuất hiện bình thường, nằm ở phía trên, trong khi đó tín hiệu cacbon của các nhóm CH_2 quay xuống phía dưới và tín hiệu của C không có hiđro liên kết không xuất hiện. Trong các phổ khác (không dẫn ra ở đây), các dãy xung khác nhau đưa ra sự kết hợp của các pic thường, pic đảo ngược và pic không xuất hiện, cho phép gán cho các dạng cacbon khác nhau với độ tin cậy cao.



Hình 7.29 Phổ ^{13}C NMR của 1-phenylpentan-1-on

(a) Phổ thông thường ; (b) Phổ DEPT được ghi bằng cách sử dụng dãy xung trong đó C của nhóm CH_3 và CH xuất hiện dưới dạng pic dương, C của nhóm CH_2 xuất hiện dưới dạng pic âm và các C không chứa hiđro liên kết không xuất hiện

7.5.12 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều (2D NMR): COSY và HETCOR

Một trong những thành công gần đây của phương pháp phổ NMR là xây dựng được phổ NMR đa chiều*) trong đó có phổ 2D NMR. Sự phát triển của phương pháp này đã cung cấp một lượng lớn thông tin giúp cho việc phân tích cấu trúc các phân tử phức tạp.

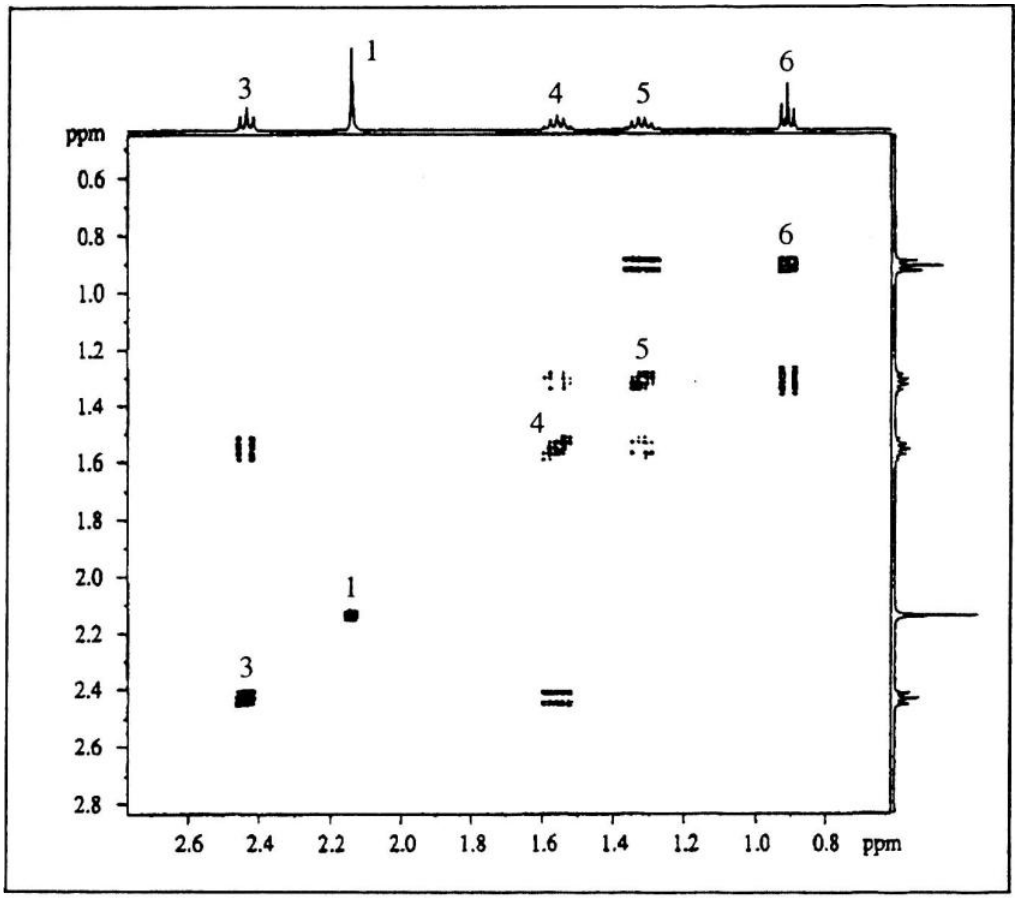
Chiều đo chính trong phổ NMR là trục tần số. Tất cả các phổ chúng ta đã xét ở phần trên đều là phổ một chiều (1D NMR) vì chúng chỉ có một trục tần số. Trong phổ 2D NMR một dãy xung chuẩn có thêm trục tần số thứ hai. Chỉ có các máy cộng hưởng từ xung biến đổi Fourier (FT-NMR) mới có thể đo được phổ 2D.

Một dạng của phổ 2D NMR được gọi là **COSY**, viết tắt của **correlated spectroscopy (phổ tương tác)**. Với phổ COSY, ta có thể xác định bằng cách kiểm tra những tín hiệu nào

*) *Về cơ sở vật lí của phương pháp phổ CHTHN đa chiều có thể xem thêm tài liệu tham khảo [4, 5]*

tương ứng với các proton có tương tác spin. Việc xác định các mối quan hệ tương tác là một hỗ trợ quan trọng để thiết lập sự liên kết của phân tử.

Chúng ta hãy xét phổ COSY của hexan-2-on (hình 7.30).



$$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-\overset{1}{CH_3}$$

Hình 7.30 Phổ ^{1}H-^{1}H COSY NMR của hexan-2-on

Cả trục x và trục y là các trục tần số được biểu diễn bằng độ chuyển dịch hóa học. Việc biểu diễn phổ 1D ^{1}H NMR của hexan-2-on theo trục x và trục y làm cho việc giải thích thông tin phổ 2D-tập hợp của các tín hiệu vạch đồng mức ở giữa các trục, trở nên dễ dàng hơn. Để định hướng, đầu tiên chúng ta phải chú ý rằng rất nhiều những đường đồng mức (contour) nằm dọc theo đường chéo, đường chạy từ phía thấp hơn bên trái đến phía cao hơn bên phải. Đường chéo này chia đôi phổ 2D NMR thành hai nửa giống ảnh phản chiếu qua gương của nhau. Các đường viền bên ngoài đường chéo được gọi là các *pic chéo (cross peaks)* và chứa thông tin liên kết mà ta cần.

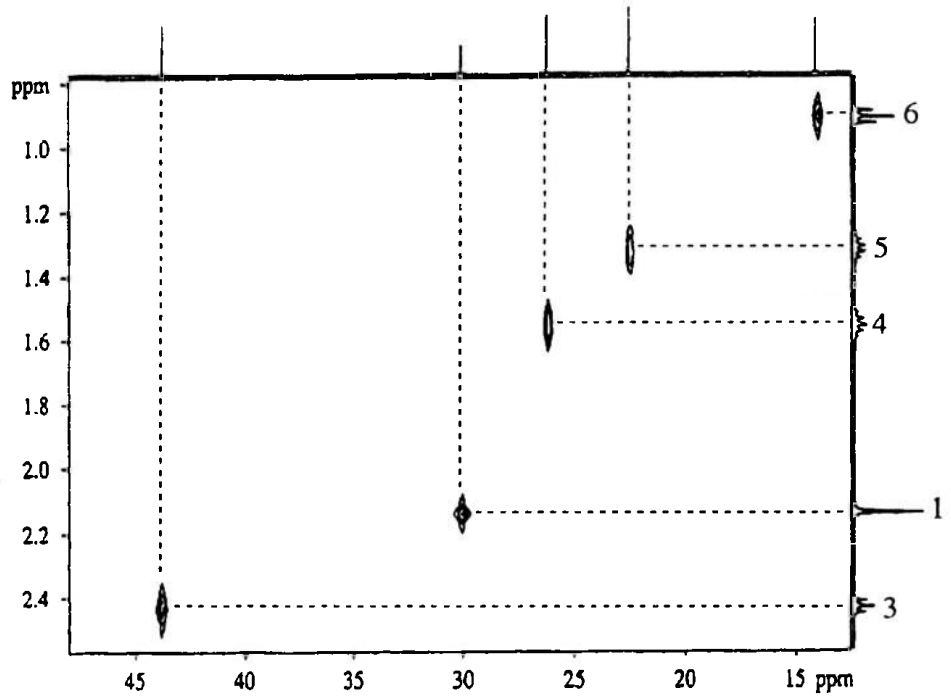
Mỗi pic chéo có tọa độ x và y. Một tọa độ tương ứng với độ dịch chuyển hóa học của một proton, tọa độ còn lại tương ứng với độ chuyển dịch của proton mà nó tương tác với. Do đường chéo chia phổ 2D làm đôi, mỗi pic chéo được sao chép lại trên mặt khác của đường chéo với cùng một tọa độ, nhưng theo thứ tự ngược lại. Điều này có nghĩa là chúng ta thực sự chỉ cần nghiên cứu một nửa số pic chéo.

Phổ COSY thể hiện sự tương tác của các hạt nhân đồng loại với nhau như ^1H với ^1H. Tín hiệu của các proton ^1H nằm ở trên hình chéo của hình vuông mà phổ ^1H NMR của cùng một chất được đặt trên hai cạnh hình vuông liền nhau. Khi có hai nhóm proton tương tác với nhau sẽ xuất hiện tín hiệu tạo thành một hình vuông mà hai đỉnh đối nhau nằm trên đường chéo còn hai đỉnh kia nằm ở phía ngoài. Nhờ sự quan sát hình vuông đó ta tìm được các nhóm proton tương tác với nhau.

Thí dụ phổ COSY của hexan-2-on, hai nhóm proton H-6 (của $^6CH_3$) và H-5 (của $^5CH_2$) tương tác với nhau, trên phổ xuất hiện hình vuông có hai đỉnh 5, 6 trên đường chéo. Tương tự cũng tìm thấy các hình vuông thể hiện sự tương tác H-5 và H-4, H-4 và H-3. Proton H-1 không có tương tác nên không tạo thành hình vuông. Như vậy, nhờ phổ COSY ta có thể dễ dàng phát hiện được các nhóm proton gần nhau tương tác với nhau.

Mặc dù phổ 1D ^1H của hexan-2-on đủ đơn giản để có thể giải trực tiếp, ta có thể thấy rằng phổ COSY đưa ra thêm một công cụ để chúng ta có thể sử dụng trong các trường hợp phức tạp hơn.

Phương pháp phổ 2D NMR thứ hai là **HETCOR (heteronuclear chemical shift correlation)** là một dạng của phổ COSY trong đó hai trục tần số là độ chuyển dịch hóa học của các hạt nhân khác nhau, thông thường là ^1H và ^{13}C. Với HETCOR ta có thể liên hệ một pic trong phổ ^{13}C với một tín hiệu ^1H của các proton liên kết với cacbon đó. Giống như đối với phổ COSY, chúng ta sẽ sử dụng hexan-2-on để minh họa cho kỹ thuật này.



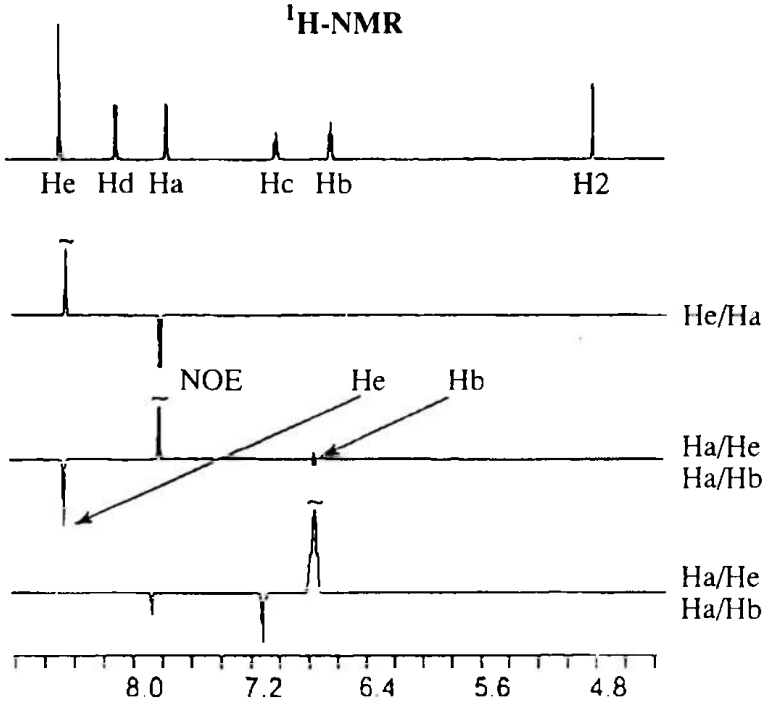
Hình 7.31 Phổ ^1H-^{13}C HETCOR NMR của hexan-2-on

Phổ HETCOR (hoặc HSQC, HMQC) thể hiện sự liên quan của hai loai hạt nhân khác nhau của cùng một chất, thí dụ ^1H và ^{13}C. Phổ cũng được biểu diễn trên hai trục tọa độ, tạo

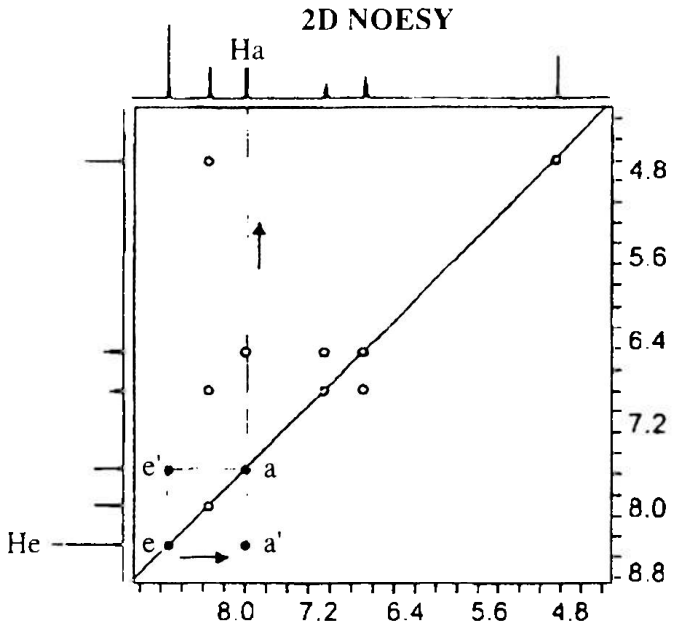
thành một hình vuông, một cạnh đặt phổ ^{1}H NMR còn cạnh nối tiếp đặt phổ ^{13}C NMR của cùng một chất. Trên mặt hình vuông xuất hiện các dấu (hoặc các đường vòng nhỏ), từ vị trí đánh dấu này kẻ các đường song song với cạnh hình vuông đến phổ ^{1}H NMR và ^{13}C NMR ta sẽ tìm thấy vị trí tín hiệu ^{1}H và ^{13}C của cùng một nhóm. Thí dụ trên phổ HETCOR của hexan-2-on cho các tín hiệu thể hiện các mối liên quan ^{1}H và ^{13}C của tất cả các nhóm (hình 7.31).

Ý nghĩa của phổ HETCOR thể hiện mối tương quan của hạt nhân ^{1}H nối trực tiếp với hạt nhân ^{13}C.

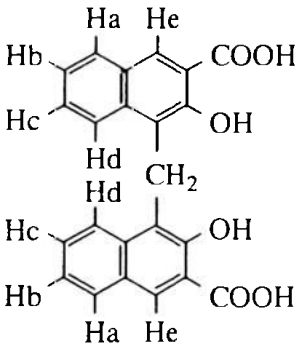
Trường hợp các proton của hai nguyên tử C cách xa nhau nhưng vẫn có tương tác với nhau (hiệu ứng NOE) thì sự tương tác này cũng được thể hiện ra trên phổ hai chiều, đó là phổ 2D NOESY. Thí dụ axit pamoic có hai proton Ha và He nằm trên hai nguyên tử C của hai vòng nhưng có khoảng không gian giữa chúng gần nhau nên vẫn có tương tác NOE. Phổ một chiều (1D) thể hiện sự tương tác này bằng cách tác dụng một từ trường vào Ha thì tín hiệu của He quay xuống phía dưới, và khi tác dụng từ trường vào He thì tín hiệu của Ha cũng vậy (hình 7.32a). Trong khi đó, trên phổ 2D NOESY các tương tác này thể hiện ra giống như sự tương tác của hai proton liền nhau ở phổ ^{1}H-^{1}H COSY. Trên hình 7.32b sự tương tác giữa Ha và He được chỉ ra ở 4 đỉnh của hình vuông aa'ee', vị trí tín hiệu cộng hưởng của Ha và He đều nằm trên đường chéo của phổ là hai đỉnh a và e của hình vuông trên. Phổ 2D NOESY có ý nghĩa quan trọng đối với việc xác định công thức cấu tạo của các phân tử phức tạp.



Hình 7.32a Phổ ^{1}H-NMR và NOE của axit pamoic



Axit pamoic



Hình 7.32b Phổ NOESY của axit pamoic

7.6 Phổ khối lượng

Phổ khối lượng là phương pháp công cụ xác định cấu trúc khác nhiều nhất so với các phương pháp đã được nói đến ở chương này. Phương pháp phổ khối lượng không phụ thuộc vào sự hấp thụ chọn lọc các tần số cụ thể của bức xạ điện từ mà chú trọng nhiều hơn những gì xảy ra với phân tử khi nó bị bắn phá bởi các electron có năng lượng cao. Nếu một electron có năng lượng khoảng 10 electronvolt (10 eV = 230,5 kcal/mol) va chạm với một phân tử hữu cơ thì năng lượng được chuyển giao do kết quả của sự va chạm này đủ để làm bật ra một trong các electron của phân tử.

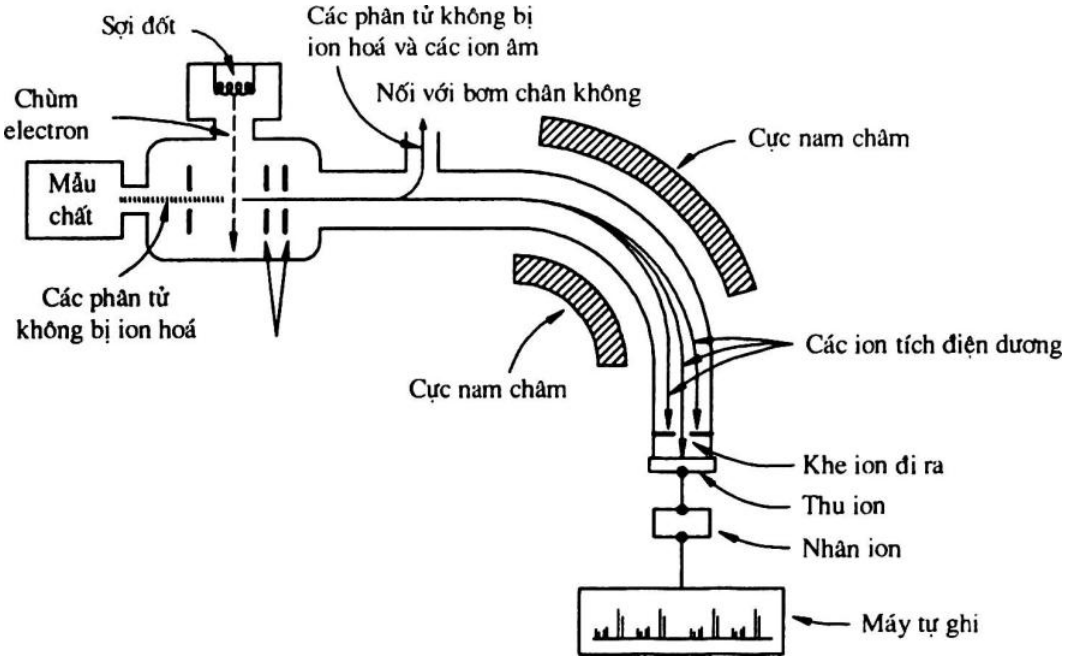
$$\underset{\text{Phân tử}}{A:B} + \underset{\text{Electron}}{e} \longrightarrow \underset{\text{Cation gốc}}{A^{+}\!\cdot B} + \underset{\text{Hai electron}}{2e^{-}}$$

Chúng ta nói phân tử AB bị ion hóa bởi **sự va chạm electron.** Dạng thu được gọi là **ion phân tử** mang điện tích dương và có số lẻ electron, được gọi là **cation gốc**. Ion phân tử có cùng khối lượng (kém hơn một khối lượng không đáng kể của một electron) như phân tử mà từ đó nó được tạo thành.

Trong khi chỉ cần một năng lượng khoảng 10 eV thì người ta sử dụng năng lượng khoảng 70 eV. Các electron với năng lượng này không chỉ thực hiện sự ion hóa phân tử mà còn truyền một lượng lớn năng lượng cho ion phân tử. Ion phân tử giải toả năng lượng dư này bằng cách phân tách thành các mảnh nhỏ hơn. Sự phân mảnh của cation gốc tạo ra mảnh không mang điện và mảnh mang điện dương. Ion phân tử $A^{+}\!\cdot B$ có thể phân mảnh theo một vài cách. Trong số đó có cách phân mảnh như sau :

$$\underset{\text{Cation gốc}}{A^{+}\!\cdot B} \longrightarrow \underset{\text{Cation}}{A^{+}} + \underset{\text{Gốc}}{B^{\bullet}}$$

$$\underset{\text{Cation gốc}}{A^{+}\!\cdot B} \longrightarrow \underset{\text{Gốc}}{A^{\bullet}} + \underset{\text{Cation}}{B^{+}}$$

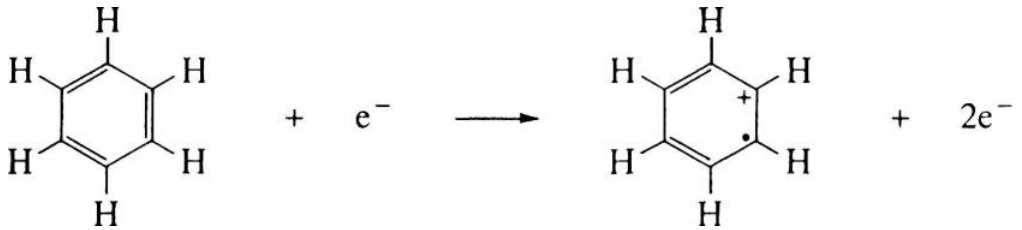


Hình 7.33 Sơ đồ nguyên lý của một khối phổ kế

Sự ion hóa và phân mảnh tạo ra một hỗn hợp các mảnh, một số trung tính còn một số tích điện dương. Để hiểu rõ hơn, ta cần xem xét thiết kế của máy phổ khối va chạm electron được dẫn ra trên sơ đồ ở hình 7.33. Mẫu đo được bắn phá bởi các electron 70 eV và các ion đương thu được (ion phân tử cũng như các ion mảnh) được hướng vào một ống bao quanh bằng nam châm. Nam châm này làm lệch ion khỏi quỹ đạo ban đầu, để chúng đi theo một đường tròn mà đường kính tuỳ thuộc vào tỉ lệ khối lượng/điện tích của chúng (m/z). Ion có m/z nhỏ bị lệch nhiều hơn so với ion có m/z lớn hơn. Bằng cách hoặc thay đổi cường độ từ trường hoặc mức độ mà ion được tăng tốc khi đi vào bộ phận phân tích, các ion với m/z riêng biệt có thể được tập trung chọn lọc qua một khe nhỏ để đi vào đêtectơ, nơi chúng được đếm. Quét tất cả các giá trị m/z cho ta sự phân bố các ion dương, gọi là **phổ khối lượng**, đặc trưng cho một hợp chất cụ thể.

Máy khối phổ hiện đại được kết hợp chung với hệ thống xử lí dữ liệu cho phép biểu thị các phổ khối lượng ứng với nhiều cách thể hiện khác nhau. Đồ thị theo vạch kẻ mà ở đó cường độ tương đối được vẽ đối lập với m/z thuộc loại phổ biến nhất.

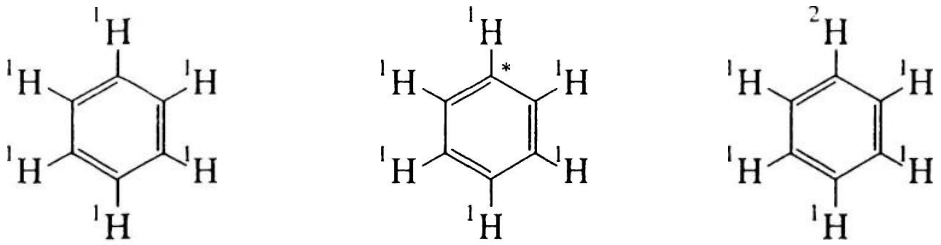
Phổ khối lượng của benzen tương đối đơn giản và minh hoạ một vài thông tin mà phổ khối cung cấp. Pic có cường độ mạnh nhất trong phổ khối được gọi là **pic cơ sở** và được quy cho cường độ tương đối là 100. Mức độ phong phú của ion tỉ lệ với cường độ pic và được thông báo như là các cường độ tương đối so với pic cơ sở. Pic cơ sở trong phổ khối lượng của benzen ứng với ion phân tử (M^+) ở m/z = 78.



Benzen không bị phân mảnh nhiều ; không có ion mảnh nào trong phổ khối của nó có mặt nhiều như ion phân tử.

Có một pic có cường độ nhỏ nhưng giá trị m/z lớn hơn M^+ một đơn vị ở trong phổ khối của benzen. Nguồn gốc của pic này là gì ? Trên hình 7.34 ta thấy một phổ khối thực sự là sự chồng lên nhau của các phổ của ba phân tử benzen khác nhau về đồng vị. Phần lớn phân tử benzen chỉ chứa ^{12}C và ^{1}H và có khối lượng phân tử là 78. Có một tỉ lệ nhỏ hơn các phân tử benzen chứa ^{13}C thay chỗ cho một trong số các nguyên tử ^{12}C hay ^{2}H thay cho một trong số các proton. Cả hai loại này đều có khối lượng phân tử là 79.

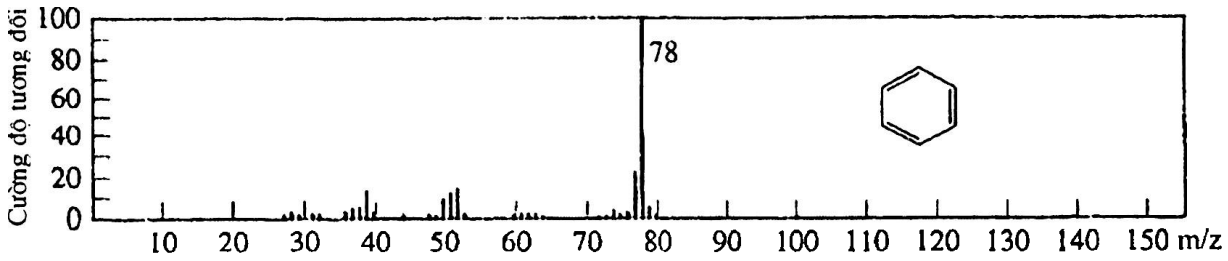
Không chỉ pic ion phân tử mà tất cả các pic trong phổ khối của benzen đều có kèm theo một pic nhỏ hơn với khối lượng lớn hơn một. Ngoài ra, do tất cả các hợp chất hữu cơ đều chứa cacbon và hầu hết có chứa hiđro, nên các cụm đồng vị tương tự sẽ xuất hiện trong phổ khối của tất cả các hợp chất hữu cơ.



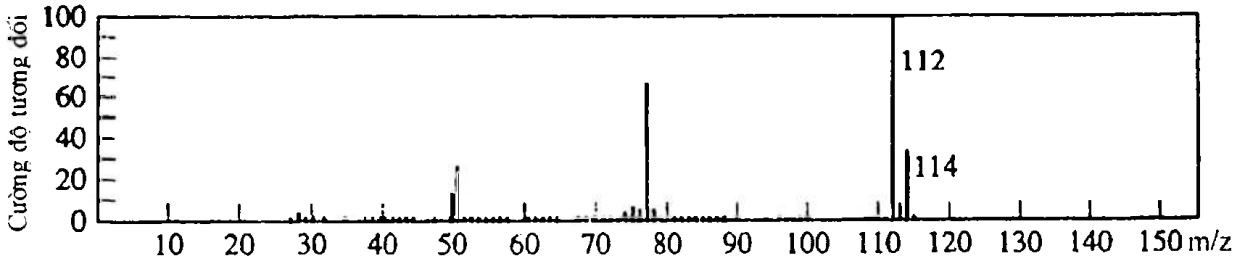
Các cụm đồng vị đặc biệt thấy rõ khi các nguyên tử như brom và clo có mặt trong hợp chất hữu cơ. Tỉ lệ tự nhiên của các đồng vị trong các nguyên tố này là :

$$\frac{^{35}Cl}{^{37}Cl} = \frac{100}{32,7} \; ; \; \frac{^{79}Br}{^{81}Br} = \frac{100}{97,5}$$

Hình 7.35 biểu diễn phổ khối của clobenzen. Có hai pic ion phân tử nhô lên, một ở m/z 112 cho $C_6H_5{}^{35}Cl$ và một ở m/z 114 cho $C_6H_5{}^{37}Cl$.

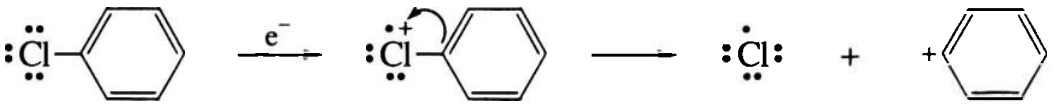


Hình 7.34 Phổ khối lượng của benzen



Hình 7.35 Phổ khối lượng của clobenzen

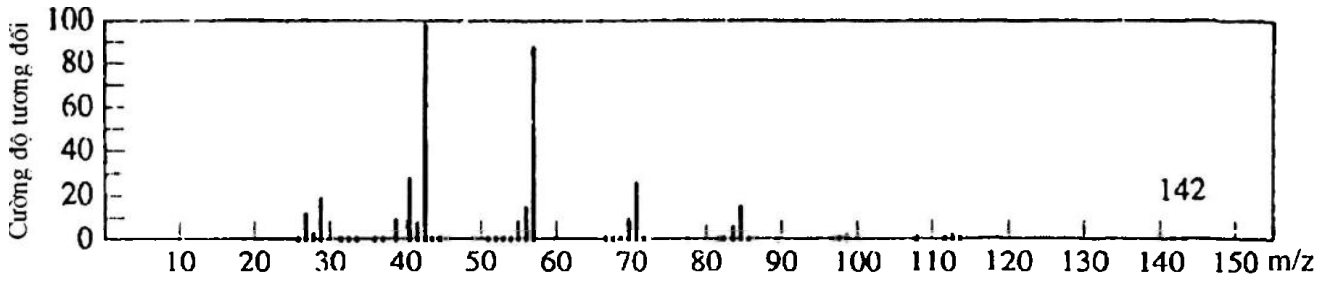
Khác với trường hợp benzen, ở đó sự ion hóa kèm theo sự loại đi electron π khỏi vòng, sự ion hóa do va chạm electron của clobenzen kèm theo sự loại đi một electron từ cặp electron chưa chia sẻ của clo. Khi đó ion phân tử bị phân mảnh bởi sự đứt của liên kết cacbon-clo.



Clobenzen | In phân tử clobenzen | Nguyên tử clo | Cation phenyl m/z 77

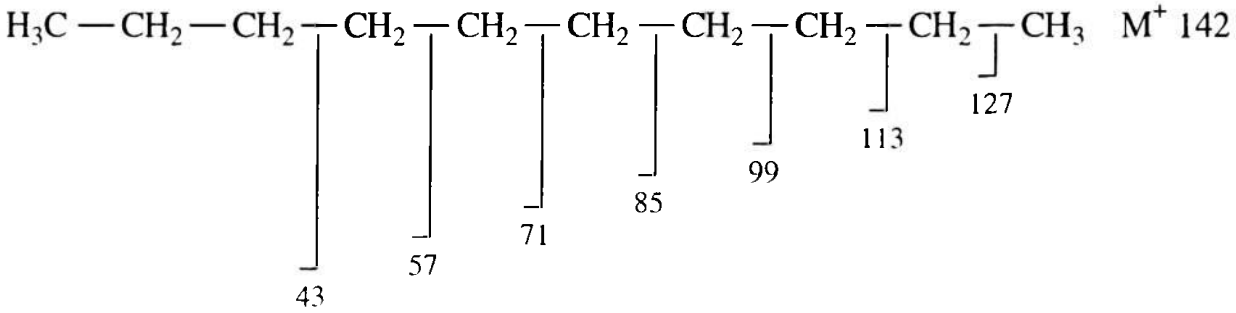
Pic ở m/z 77 trong phổ khối lượng của clobenzen trên hình 7.36 được quy cho sự phân mảnh này. Do không có pic nào có cường độ lớn ứng với hai khối lượng nguyên tử cao hơn, nên chúng ta biết rằng cation tạo nên pic ở m/z 77 không thể chứa clo.

Một vài hợp chất dễ phân mảnh đến mức pic ion phân tử rất yếu. Pic cơ sở của hầu hết các ankan không phân nhánh, thí dụ có m/z 43, các pic tiếp theo với cường độ giảm dần với các giá trị m/z 57, 71, 85, v.v... Các pic này ứng với sự phá vỡ mỗi một liên kết cacbon-cacbon trong phân tử. Kiểu phân mảnh này trong phổ khối lượng của đecan được mô tả trên hình 7.36.



Hình 7.36 Phổ khối lượng của đecan

Các điểm phân cắt được chỉ ra trong sơ đồ sau :



Nhiều quá trình phân mảnh trong phổ khối lượng xảy ra để tạo thành một cacbocation bền vững và những nguyên lý mà chúng ta đã phát triển liên quan đến tính bền của cacbocation có thể áp dụng được ở đây. Ankylbenzen có dạng $C_6H_5CH_2R$ chịu sự phân cắt ở liên kết với cacbon benzylic cho pic cơ sở với m/z 91. Phổ khối lượng trên hình 7.37 và sơ đồ phân mảnh sau đây minh hoạ điều này cho propylbenzen.

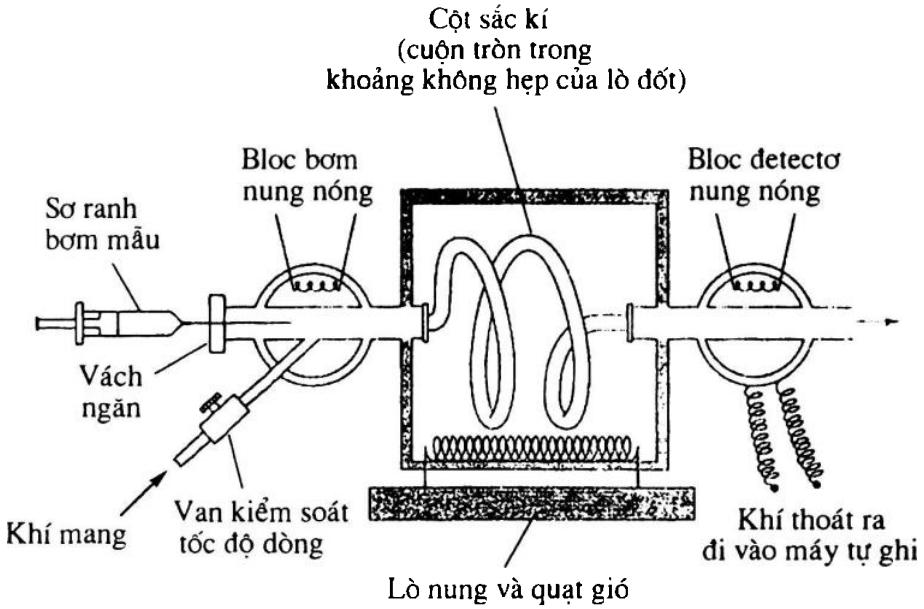
động) được cho đi dọc qua pha tĩnh. Tuỳ theo tính chất của hai pha và hợp phần của hỗn hợp mà hỗn hợp được phân tách thành các hợp phần theo tốc độ mà ở đó mỗi chất được loại khỏi pha tĩnh bởi pha động.

Trong sắc kí khí (SKK) pha tĩnh bao gồm các hạt chất nền rắn trơ được tẩm với một chất lỏng sôi cao, còn pha động là khí, thông thường là heli. Hình 7.38 là sơ đồ cấu tạo của một máy sắc kí điển hình. Mẫu được tiêm bằng xơ ranh vào một bloc máy đốt nóng nơi dòng heli hoạt tính mang nó vào một cột uốn tròn được nhồi với pha tĩnh. Các hợp phần của hỗn hợp chuyển động qua cột ở các tốc độ khác nhau. Người ta nói rằng chúng có thời gian lưu khác nhau. Sắc kí khí được coi như sắc kí phân bố khí - lỏng, bởi vì kĩ thuật dựa trên sự phân bố của các chất khác nhau giữa pha khí (phân tán trong khí mang heli) và pha lỏng (hoà tan trong chất tẩm trên các hạt của chất nền rắn).

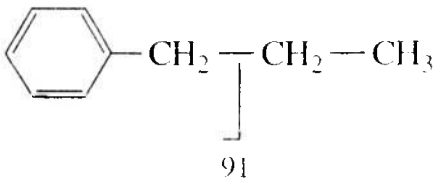
Khí đặc trưng thoát ra từ máy sắc kí khí được đi qua đetectơ mà cung cấp tín hiệu cho máy tự ghi bất cứ lúc nào một chất khác với khí mang tinh khiết rồi rời khỏi cột. Như vậy người ta xác định được số lượng các hợp phần của hỗn hợp bằng cách đếm số pic trên dải sắc đồ. Trong thực tế nên tiến hành phân tích dưới các điều kiện khác nhau bằng cách thay đổi pha lỏng, nhiệt độ và tốc độ dòng của khí mang để đảm bảo rằng hai chất không rửa giải ra cùng nhau và không cho một pic dưới các điều kiện đầu tiên. Sắc kí khí cũng có thể dùng để nhận dạng các hợp phần của hỗn hợp bằng cách so sánh thời gian lưu của chúng với mẫu chuẩn.

Ở phương pháp sắc kí khí - khối phổ (hay GC-MS), khí thoát ra từ máy sắc kí khí được đi vào máy khối phổ và phổ khối lượng được ghi cho mỗi pic. Như vậy, sắc kí khí dùng để tách hỗn hợp, còn khối phổ dùng để phân tích nó. Phương pháp sắc kí khí - khối phổ là một kĩ thuật phân tích rất tốt. Một trong những ứng dụng dễ thấy nhất là dùng để kiểm tra vận động viên dùng thuốc steroit, chất kích thích và thuốc tăng lực khác. Các thuốc này được chuyển hóa trong cơ thể thành các dẫn xuất gọi là chất trao đổi (metabolit) mà sau đó bài tiết vào nước tiểu. Khi đưa nước tiểu phân tích GC-MS, phổ khối lượng của các hợp phần hữu cơ của nó được nhận dạng bằng cách so sánh với phổ khối của các chất trao đổi đã biết được lưu trữ trong máy tính của thiết bị. Sử dụng một quy trình tương tự, nước tiểu của trẻ mới sinh được giám sát bằng GC-MS về chất trao đổi dùng để ghi sự rối loại gen mà có thể được chữa trị nếu được phát hiện khi còn nhỏ tuổi. Sắc kí khí - khối phổ cũng được dùng cho các phân tích thông thường hơn như phát hiện và đo nồng độ hiđrocacbon halogen hóa trong nước uống.

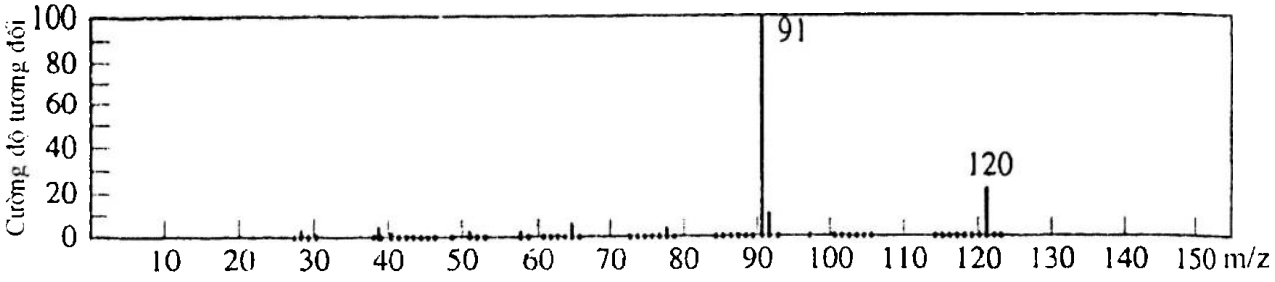
Trong khi GC-MS là phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi, nhờ kết hợp việc phân tách bằng sắc kí khí với khả năng nhận biết bằng khối phổ, thì hiển nhiên là nó cần phải có sự phối hợp của một số thiết bị. Các nhà hóa học đã kết hợp máy khối phổ với hầu hết các thiết bị thường được dùng để phân tách hỗn hợp. Có lẽ phương pháp cuối cùng là phổ khối - phổ khối (MS - MS), mà trong đó một máy khối phổ tạo ra và phân tách các ion phân tử của các hợp phần của hỗn hợp, còn máy phổ khối thứ hai khảo sát các dạng phân mảnh của chúng.



Hình 7.38 Sơ đồ của một máy sắc kí khí. Khi nối vào máy khối phổ như trong phương pháp GC-MS, khí thoát ra được chia làm hai dòng khi nó đi ra khỏi cột. Một dòng đi vào detectơ, còn dòng kia đi vào máy phổ khối



Sự phân cắt này có lẽ xảy ra do độ bền của cation benzyl, vì dẫn chứng thu được giả định rằng cation *tropoli* được tạo thành do sự chuyển vị của cation benzyl chính là mảnh gây nên pic này.



Hình 7.37 Phổ khối lượng của propylbenzen

Hiểu được cách phân mảnh của phân tử giúp cho phổ khối lượng được phân tích một cách đầy đủ, chi tiết nhằm suy ra cấu trúc của một hợp chất chưa biết. Hàng ngàn hợp chất đã biết cấu trúc được khảo sát bằng phổ khối lượng và các dạng phân mảnh cấu trúc cho các lớp hợp chất khác nhau được tư liệu hóa đầy đủ. Do có nhiều loại nhóm chức khác nhau được xét ở từng chương riêng biệt, nên các khía cạnh về bản chất của sự phân mảnh của chúng khi va chạm electron sẽ được mô tả trong các chương tương ứng.

7.7 Sắc kí khí, sắc kí khí - khối phổ và khối phổ - khối phổ

Các phổ được vẽ trong chương này (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, UV-VIS và MS) nhận được khi dùng chất tinh khiết. Tuy nhiên, phổ biến hơn, gặp phải chất hữu cơ, tạo thành hoặc dưới dạng sản phẩm của phản ứng hóa học hoặc được phân lập từ nguồn thiên nhiên không phải là một hợp phần mà là hai hợp chất hoặc nhiều hơn. Vào nửa sau của thế kỉ 20 khi đã trải qua một cuộc cách mạng về các phương pháp có giá trị cho việc nhận dạng các hợp chất hữu cơ thì có rất nhiều tiến bộ nổi bật về phương pháp phân tách và tinh chế.

Các phương pháp cổ điển về phân tách và tinh chế bao gồm chưng cất phân đoạn chất lỏng và kết tinh lại chất rắn và hai phương pháp này thông thường được đưa vào phần đầu tiên của khoa học phòng thí nghiệm về hóa hữu cơ. Phù hợp với các công việc ở quy mô lớn, chưng cất phân đoạn và kết tinh lại là phương pháp thích hợp để tinh chế hợp chất hữu cơ trong công nghiệp dược phẩm và hóa học.

Một vài phương pháp khác phù hợp hơn cho việc phân tách lượng nhỏ chất ở quy mô phòng thí nghiệm và thường gặp ở đây. Thực vậy, chính khả năng của chúng giải quyết được lượng cực kì nhỏ đã làm nên thế mạnh của nhiều phương pháp bao gồm các dạng khác nhau của sắc kí khí. Bước đầu tiên trong tất cả các dạng sắc kí đều liên quan đến sự hấp phụ mẫu vào một vật liệu nào đó được gọi là pha tĩnh. Tiếp theo, pha thứ hai (pha

Chương 8

DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

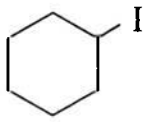
Khi thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng halogen ta được dẫn xuất halogen. Tương tự như sự phân loại của hiđrocacbon, người ta chia các dẫn xuất halogen thành halogenankan, halogenxicloankan, halogenanken, halogenxicloanken, halogenankin và halogenaren.

Thí dụ :

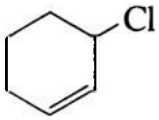
CH_3-CH_2-Cl — Halogenankan

$CH_2=CH-CH_2-Br$ — Halogenanken

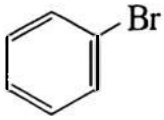
$CH\equiv C-Cl$ — Halogenankin



Halogenxicloankan



Halogenxicloanken



Halogenaren

Ngoài ra, tùy theo số nguyên tử halogen có trong phân tử các dẫn xuất halogen, ta phân biệt các dẫn xuất monohalogen, đihalogen và polihalogen.

Thí dụ :

CH_3-Cl — Dẫn xuất monohalogen

$Br-CH_2-CH_2-Br$ — Dẫn xuất đihalogen

$Cl-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-Cl$ — Dẫn xuất trihalogen

Các dẫn xuất halogen có vai trò quan trọng trong hóa học hữu cơ. Trước hết vì bản thân chúng có nhiều ứng dụng thực tiễn như làm dung môi, làm thuốc chữa bệnh, thuốc trừ sâu, v.v... Mặt khác, do có khả năng phản ứng cao, các dẫn xuất halogen còn là sản phẩm trung gian trong tổng hợp nhiều loại hợp chất hữu cơ khác nhau như hiđrocacbon, ancol, anđehit, xeton, amin, v.v...

8.1 Danh pháp và đồng phân

Danh pháp. Các dẫn xuất halogen có thể được gọi tên theo hai cách :

Tên gọi thường xuất phát từ tên của gốc hiđrocacbon cộng thêm tên halogenua, thí dụ : metyl clorua, alyl bromua, v.v... Tên gọi thường chỉ tiện lợi đối với các ankyl halogenua đơn giản.

Tên gọi IUPAC xuất phát từ tên của hiđrocacbon tương ứng cộng thêm tên halogen và vị trí của nó trong phân tử, thí dụ clometan, 3-cloprop-1-en, v.v... Đối với một số dẫn xuất halogen của metan, người ta hay dùng tên gọi thường, chẳng hạn hợp chất có công

thức CH_2X_2 được gọi là metylen halogenua, còn hợp chất có công thức CHX_3 được gọi là halofom ; và hợp chất với công thức CX_4 được gọi là cacbon tetrahalogenua. Thí dụ :

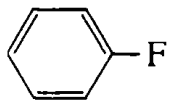
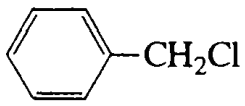
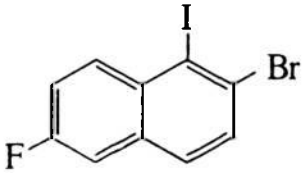
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Tên IUPAC :	Điclometan	Triclometan	Tetraclometan
Tên thường :	Metylen clorua	Clorofom	Cacbon tetraclorua

Bảng 8.1 dẫn ra tên gọi của một số dẫn xuất halogen.

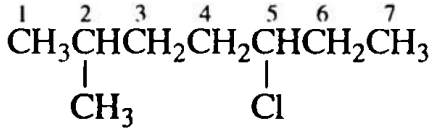
Các ankyl halogenua được phân loại theo bản chất của nguyên tử cacbon đính với halogen. Tùy theo halogen đính vào cacbon bậc một, bậc hai, bậc ba mà ta có dẫn xuất halogen bậc một, bậc hai, bậc ba. Thí dụ :

	$CH_3 - Br$	$CH_3CH_2CH_2F$	$CH_3\underset{\displaystyle I}{\underset{\vert}{C}}HCH_2CH_3$	$(CH_3)_3C - Cl$
	Bậc không	Bậc một	Bậc hai	Bậc ba
Tên IUPAC :	Brommetan	1-Flopropan	2-Iodbutan	2-Clo-2-metylpropan
Tên thường :	Metyl bromua	*n*-Propyl florua	*sec*-Butyl iodua	*tert*-Butyl clorua

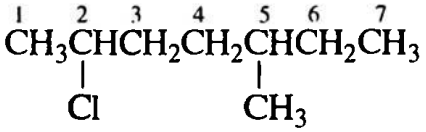
Bảng 8.1 Tên gọi của một số dẫn xuất halogen

Công thức	Tên thường	Tên IUPAC
CH_3Cl	Metyl clorua	Clometan
$CH_3CH_2CH_2Br$	*n*-Propyl bromua	1-Brompropan
$CH_3CH_2CHBrCH_3$	*sec*-Butyl bromua	2-Brombutan
$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}Br - CH_3$	*tert*-Butyl bromua	2-Brom-2-metylpropan
$CH_2 = CH - Cl$	Vinyl clorua	Cloeten
$CH_2 = CH - CH_2Cl$	Alyl clorua	3-Cloprop-1-en
	Phenyl florua	Flobenzen
	Benzyl clorua	Clometylbenzen
		2-Brom-6-flo-1-iođnaphtalen

Trong trường hợp mạch cacbon có chứa cả nguyên tử halogen và nhóm ankyl thì hai nhóm thế được coi là tương đương nhau và việc đánh số mạch cacbon được bắt đầu từ phía gần nhóm thế hơn. Thí dụ :

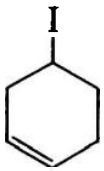


5-Clo-2-metylheptan

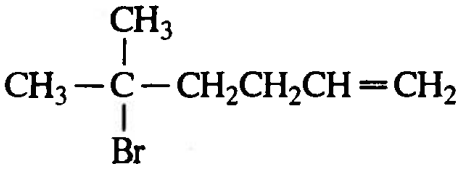


2-Clo-5-metylheptan

Trong các ankenyl hay ankinyl halogenua, liên kết bội được ưu tiên khi đánh số.

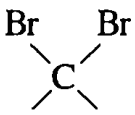


4-Iođxiclohex-1-en

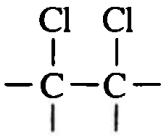


5-Brom-5-metylhex-1-en

Khi trong phân tử, hai nguyên tử halogen cùng nối vào một nguyên tử cacbon, ta có *gem*-đihalogen (từ tiếng Latinh, *geminus* có nghĩa sinh đôi). Còn khi hai nguyên tử halogen nối vào hai nguyên tử cacbon kề nhau, ta có *vic*-đihalogen (từ tiếng Latinh, *vicinus* có nghĩa là bên cạnh, láng giềng).



gem-đibrom



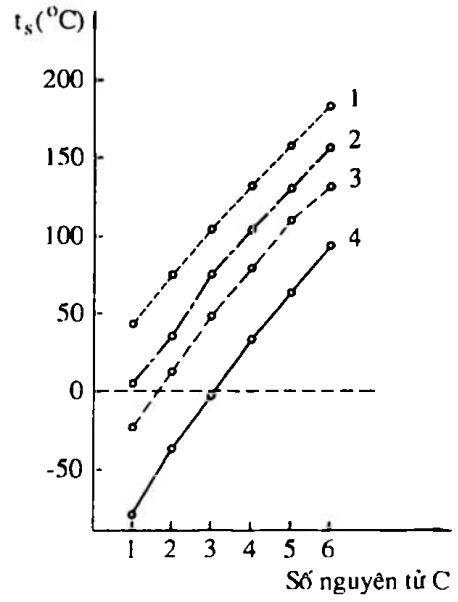
vic-điclo

Ở các dẫn xuất halogen, ngoài các đồng phân về mạch cacbon còn có các đồng phân về vị trí của nguyên tử halogen trong phân tử.

8.2 Tính chất vật lý

Tính chất vật lý của các dẫn xuất halogen phụ thuộc vào thành phần cấu tạo của gốc hiđrocacbon cũng như vào halogen. Thí dụ các ankyl halogenua thấp như metyl clorua, metyl bromua, etyl clorua là những chất khí. Metyl iođua, etyl bromua và phần lớn các ankyl halogenua khác là những chất lỏng. Các dẫn xuất halogen thơm, các dẫn xuất đi- và polihalogen là những chất lỏng hay rắn. Sự có mặt của halogen trong phân tử ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi và khối lượng riêng. Ở các dẫn xuất halogen có cùng một khung cacbon thì nhiệt độ sôi và khối lượng riêng tăng dần từ các dẫn xuất flo đến các dẫn xuất iod (hình 8.1)

florua < clorua < bromua < iođua



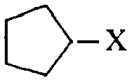
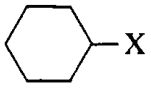
Hình 8.1 Biến thiên nhiệt độ sôi của các *n*-ankyl halogenua no bậc một dãy mạch hở.
1. RI 2. RBr 3. RCl 4. RF

Còn nhiệt độ sôi của các dẫn xuất chứa cùng một halogen thì giảm dần từ đồng phân bậc một đến đồng phân bậc ba : bậc một > bậc hai > bậc ba.

Các dẫn xuất halogen đều là hợp chất cộng hóa trị nên thực tế không tan trong nước ; chúng tan được trong các dung môi hữu cơ và bản thân dẫn xuất halogen cũng là những dung môi hữu cơ tốt. Trong bảng 8.2 dẫn ra tính chất vật lý của một số dẫn xuất halogen.

Bảng 8.2 Tính chất vật lý của một số dẫn xuất halogen

Ankyl halogenua

Tên hợp chất	Công thức	t_s °C (1 atm)				Tỷ khối, g/ml (20°C)		
		Florua	Clorua	Bromua	Iodua	Clorua	Bromua	Iodua
Halometan	CH_3X	– 78	– 24	3	42			2,279
Haloetan	CH_2CH_2X	– 32	12	38	72	0,903	1,460	1,933
1-Halopropan	$CH_3CH_2CH_2X$	– 3	47	71	103	0,890	1,353	1,739
2-Halopropan	$(CH_3)_2CHX$	– 11	35	59	90	0,859	1,310	1,714
1-Halobutan	$CH_3CH_2CH_2CH_2X$		78	102	130	0,887	1,276	1,615
2-Halobutan	$CH_3CHCH_2CH_3$ (X)		68	91	120	0,873	1,261	1,597
1-Halo-2-metylpropan	$(CH_3)_2CHCH_2X$	16	68	91	121	0,878	1,264	1,603
2-Halo-2-metylpropan	$(CH_3)_3CX$		51	73	99	0,847	1,220	1,570
1-Halopentan	$CH_3(CH_2)_3CH_2X$	65	108	129	157	0,884	1,216	1,516
1-Halohexan	$CH_3(CH_2)_4CH_2X$	92	134	155	180	0,879	1,175	1,439
1-Halooctan	$CH_3(CH_2)_6CH_2X$	143	183	202	226	0,892	1,118	1,336
Haloxiclopentan			114	138	166	1,005	1,388	1,694
Haloxiclohexan			142	167	192	0,977	1,324	1,626

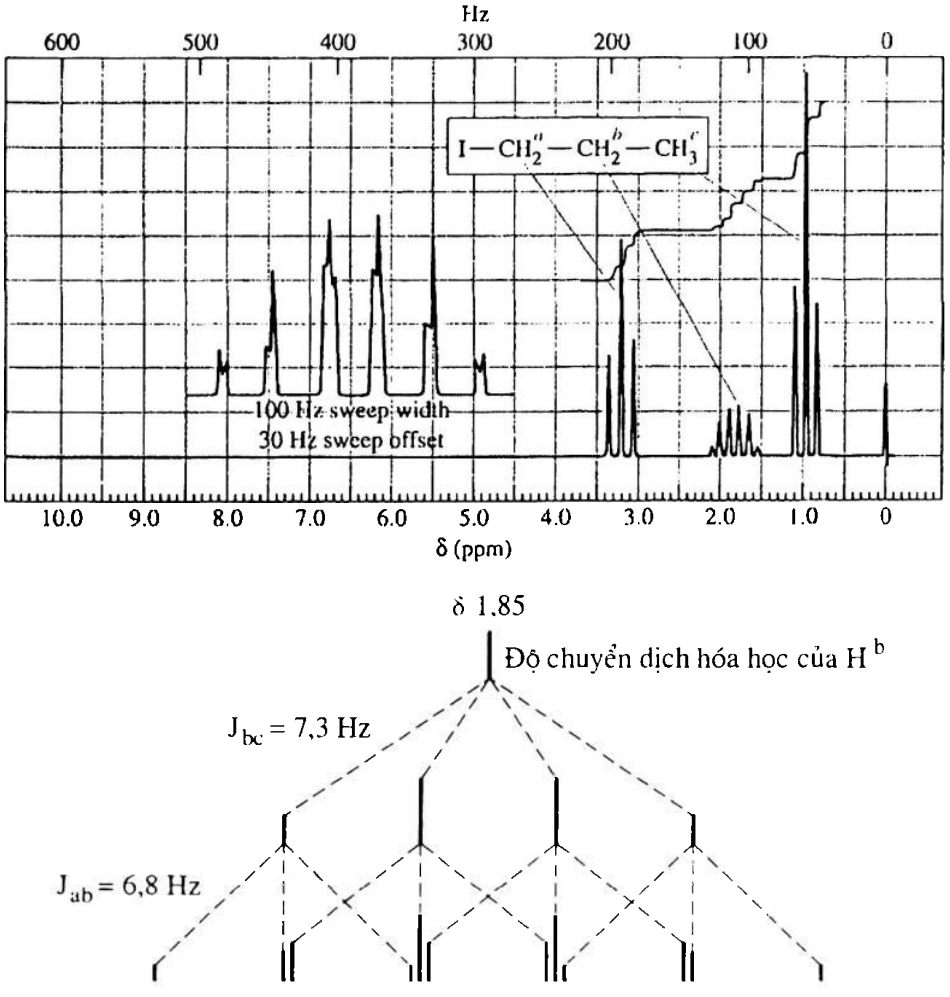
Aryl halogenua

Hợp chất	Nhóm thế halogen (X)							
	Flo		Clo		Brom		Iod	
	t_{nc}	t_s	t_{nc}	t_s	t_{nc}	t_s	t_{nc}	t_s
C_6H_5X	– 41	85	– 45	132	– 31	156	– 31	188
o-$C_6H_4X_2$	– 34	91	– 17	180	7	225	27	286
m-$C_6H_4X_2$	– 59	83	– 25	173	– 7	218	35	285
p-$C_6H_4X_2$	– 13	89	53	174	87	218	129	285
1,3,5-$C_6H_3X_3$	– 5	76	63	208	121	271	184	
C_6X_6	5	80	230	322	327		350	

Trong phổ tử ngoại, các dẫn xuất halogen có dải hấp thụ rất yếu ($\varepsilon < 300$) : dẫn xuất clo ở 172 nm, dẫn xuất brom ở 204 nm, dẫn xuất iod ở 257 nm.

Trong phổ hồng ngoại, số các dải đặc trưng cho dẫn xuất halogen không nhiều. Ankyl halogenua là hợp chất có halogen nối với nguyên tử cacbon lai hóa sp^3. Các dải hấp thụ của liên kết cacbon-halogen xuất hiện trong vùng vân ngón tay từ 1350 đến 670 cm^{-1} của phổ hồng ngoại. Bởi vì các dải hấp thụ khác gây trở ngại trong vùng vân ngón tay, do đó những dải này không được dùng để kiểm tra sự có mặt của halogen trong hợp chất hữu cơ. Cần phải có thêm các dữ kiện bổ sung của phổ cộng hưởng từ hạt nhân và khối phổ mới có thể khẳng định sự có mặt của halogen trong một hợp chất hữu cơ.

Hiệu ứng nghịch từ của các nguyên tử halogen làm chuyển dịch mạnh tín hiệu proton ở nguyên tử cacbon liên kết với halogen về trường yếu trong phổ cộng hưởng từ proton tới 3 ppm. Hình 8.2 dẫn ra phổ cộng hưởng từ proton của 1-iodpropan. Trên phổ xuất hiện độ chuyển dịch hóa học của các nhóm proton : $-CH_2I$ (a) cho triplet ở 3,17 ppm (J_{ab} = 7,3 Hz) ; $-CH_2-$ (b) cho sextet ở 1,86 ppm và $-CH_3$ (c) cho triplet ở 1,02 ppm (J_{bc} = 6,8 Hz). Tuy nhiên quan sát phổ dãn của nhóm $-CH_2-$ (b) ở phía trên của phổ chính ta thấy số đỉnh của nhóm $-CH_2-$ (b) nhiều hơn sextet. Điều này có thể giải thích như sau : Về lý thuyết, theo quy tắc vạch bội của nhóm tương tác bằng N + 1 (N là số proton của nhóm tương tác bên cạnh) thì nhóm $-CH_2-$ (b) tương tác với nhóm $-CH_3$ (c) sẽ cho 4 đỉnh nhưng nó còn tương tác với nhóm CH_2 (a) nên số đỉnh bội là $4 \times 3 = 12$ như sơ đồ minh họa ở hình 8.2.



Hình 8.2 Phổ ^{1}H-NMR của 1-iodpropan

8.3 Tính chất hóa học

Về tính chất hóa học, các dẫn xuất halogen được xếp vào loại những hợp chất hữu cơ có khả năng phản ứng cao. Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen được quyết định bởi đặc tính của liên kết cacbon-halogen và bởi cấu tạo của phân tử.

Bản chất của halogen là nguyên nhân của tính phân cực, tính khả phân cực và tính bền vững của liên kết cacbon-halogen do đó quyết định khả năng phản ứng của một halogenankan cụ thể nào đó. Bảng 8.3 dẫn ra đặc tính của một số liên kết $C_{sp^3} - X$, nhất là năng lượng phân cắt đồng ly những liên kết này so với liên kết C – H và C – C.

Bền vững nhất là liên kết C – F, để làm đứt nó cần phải có năng lượng lớn hơn năng lượng làm đứt liên kết C – H và C – C. Liên kết C – F phân cực mạnh nhất, trong khi đó momen lưỡng cực của nó lại nhỏ hơn của liên kết C – Cl, nhưng sự đóng góp vào momen lưỡng cực không chỉ là điện tích phần ở các nguyên tử, mà cả kích thước bán kính cộng hóa trị, trong khi đó bán kính cộng hóa trị của flo thì nhỏ hơn clo một cách rõ rệt. Độ bền của liên kết C – Hal giảm có tính quy luật, khi chuyển từ flo, clo, brom đến iod.

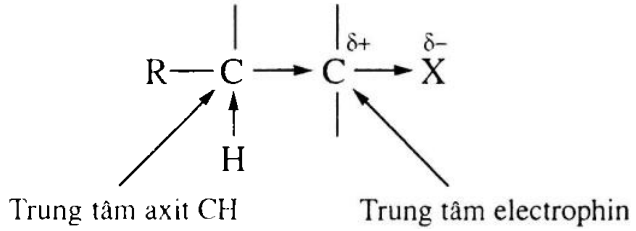
Bảng 8.3 Đặc tính của liên kết cacbon-halogen so sánh với các liên kết C – H và C – C

Hợp chất	Năng lượng phân ly liên kết, kJ/mol	Momen lưỡng cực, D	Độ dài liên kết, nm
$CH_3 - H$	435	0,4	0,111
$CH_3 - CH_3$	368	0	0,154
$CH_3 - F$	456	1,82	0,139
$CH_3 - Cl$	351	1,94	0,178
$CH_3 - Br$	293	1,79	0,193
$CH_3 - I$	234	1,64	0,214

Về khả năng phản ứng, điều có ý nghĩa quan trọng không chỉ là tính phân cực, mà cả tính khả phân cực của liên kết ; nói cách khác, sự dịch chuyển dễ dàng đám mây electron đến halogen dưới ảnh hưởng bên ngoài (hiệu ứng cảm ứng động). Trong số các liên kết khảo sát, liên kết cacbon-iod là có tính khả phân cực cao nhất.

Nói chung, sự có mặt của nguyên tử halogen mang điện tích âm, dẫn đến sự phân bố lại mật độ electron trong phân tử, do đó làm xuất hiện hai trung tâm phản ứng :

- Trung tâm electrophin (nguyên tử cacbon liên kết với halogen)
- Trung tâm axit CH (liên kết phân cực C – H ở cacbon β đối với halogen)



Trung tâm electrophin (nguyên tử cacbon α) xuất hiện là do sự phân cực của liên kết C – halogen và có thể tiếp nhận sự tấn công của chất nucleophin. Kết quả là xảy ra sự thế halogen bằng chất nucleophin (*phản ứng thế nucleophin*).

Còn khi trong môi trường phản ứng có bazơ mạnh thì có thể xảy ra phản ứng với sự tham gia của trung tâm axit CH. Kết quả là xảy ra sự tách các nguyên tử hiđro và halogen từ hai nguyên tử cacbon kề nhau (phản ứng tách).

Về khả năng tiếp nhận phản ứng thế nucleophin của dẫn xuất halogen, nếu R trong RX như nhau, ta có : R – I > R – Br > R – Cl >> R – F ; còn khi X trong RX như nhau, thì tùy thuộc vào bản chất của gốc hữu cơ R mà người ta chia dẫn xuất halogen ra làm ba loại : các hợp chất có khả năng phản ứng trung bình, các hợp chất có khả năng phản ứng kém và các hợp chất có khả năng phản ứng cao. Loại thứ nhất gồm các ankyl và xicloankyl halogenua. Thí dụ metyl clorua CH_3Cl, amyl bromua $C_5H_{11}Br$, xiclohexyl iođua $C_6H_{11}I$. Loại thứ hai gồm các ankenyl và aryl halogenua, trong đó nguyên tử halogen nối trực tiếp với cacbon mang nối đôi hoặc cacbon của vòng thơm (cacbon lai hóa sp^2). Thí dụ :

$CH_2 = CH - Cl$	$CH_3 - CCl = CH_2$	$C_6H_5 - Br$
Vinyl clorua	2-Clopropen	Brombenzen

Loại thứ ba là những alyl hoặc benzyl halogenua và những dẫn xuất halogen có cấu tạo tương tự, tức là có nguyên tử halogen đính vào cacbon ở vị trí α đối với nối đôi hoặc vòng thơm. Thí dụ :

$CH = CH - CH_2Cl$	$C_6H_5 - CH_2 - Cl$	$(C_6H_5)_3C - Cl$
Alyl clorua	Benzyl clorua	Triphenylclometan

Nói chung, khả năng phản ứng của các dẫn xuất halogen có thể được sắp xếp theo thứ tự sau :

$$R - C \equiv C - X < R - CH = CH - X < Ar - X < R - X < Ar - CH_2 - X < R - CH = CH - CH_2 - X$$

Dựa vào phản ứng thủy phân, ta có thể nhận ra một cách rõ ràng về khả năng phản ứng của ba loại dẫn xuất halogen ; đối với dẫn xuất monohalogen, sản phẩm phản ứng là một ancol :

$$R - X + HOH \longrightarrow R - OH + HX$$

Ở các hợp chất halogen có khả năng phản ứng trung bình, phản ứng thủy phân xảy ra khi đun nóng với dung dịch kiềm trong nước.

Đối với các hợp chất halogen có khả năng phản ứng kém, chúng không bị thủy phân trong điều kiện này, mà chỉ tham gia phản ứng trong điều kiện mãnh liệt. Thí dụ phản ứng thủy phân clobenzen thành phenol chỉ xảy ra khi đun nóng với dung dịch natri hiđroxit ở nhiệt độ và áp suất cao.

Trái lại, các hợp chất halogen có khả năng phản ứng cao rất dễ bị thủy phân : alyl clorua và benzyl clorua chuyển thành ancol alylic và ancol benzylic khi đun sôi với một lượng dư nước (cần dư nước vì phản ứng là thuận nghịch). Triphenylclometan bị thủy phân ngay cả trong nước lạnh, thành triphenylcacbinol $(C_6H_5)_3C - OH$.

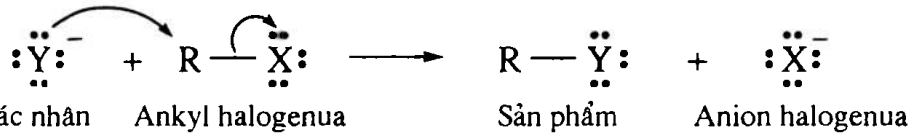
Những phản ứng quan trọng của dẫn xuất halogen là phản ứng thế, phản ứng tách và tác dụng với kim loại. Ngoài ra, còn có những phản ứng ở gốc hiđrocacbon (phản ứng thế ở vòng thơm, cộng vào gốc không no v.v...).

8.3.1 Phản ứng thế nucleophin

Như đã biết, ion halogen là một bazơ rất yếu. Do đó halogen trong dẫn xuất halogen có thể dễ dàng được thế bằng một bazơ khác mạnh hơn.

Các tác nhân giàu electron có đặc tính bazơ được gọi là **tác nhân nucleophin** (Nucleophile).

Phản ứng điển hình của các ankyl halogenua là sự thế nucleophin :



Tác nhân nucleophin — Ankyl halogenua (chất phản ứng) — Sản phẩm — Anion halogenua (nhóm đi ra)

Phản ứng thế nucleophin trong các ankyl halogenua là một trong những phản ứng tổng hợp hữu cơ quan trọng nhất. Các ankyl halogenua phản ứng với nhiều tác nhân nucleophin khác nhau (tác nhân hữu cơ và tác nhân vô cơ) và tạo thành một số lớn hợp chất quan trọng. Tác nhân nucleophin không chỉ là các anion OH^-, OR'^-, CN^-, ... mà còn có thể là các phân tử trung hoà có cặp electron tự do ở một nguyên tử như $\ddot{O}H_2$, $R\ddot{O}H$, $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{N}H_2$, $R_1R_2R_3\ddot{N}$. Nguyên tử hay nhóm nguyên tử X bị thay thế là những nhóm hút electron, như – Cl, – Br, – I, – OH, $-\overset{+}{N}R_3$, $-\overset{+}{S}R_2$, v.v...

Để có khái niệm về khả năng ứng dụng của các ankyl halogenua, dưới đây dẫn ra một số phản ứng thế nucleophin (bảng 8.4).

Bảng 8.4 Một số phản ứng thế nucleophin

(X = halogen hay nhóm bị thay thế khác ; R, R' = nhóm ankyl)

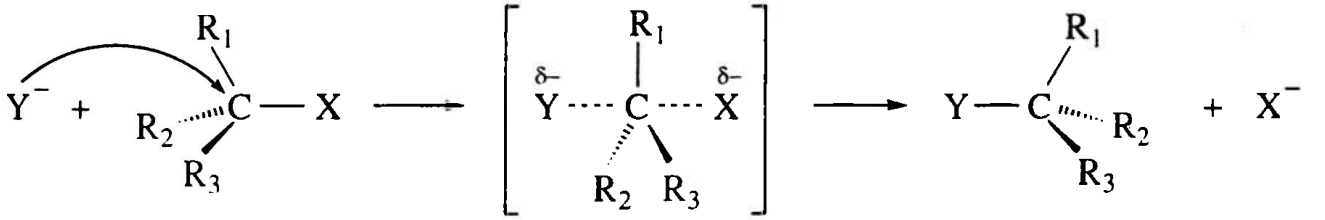
$R-X + Y^-$ (tác nhân nucleophin)	$\rightarrow X^- + R-Y$	(sản phẩm)
$R-X + OH^-$	$\rightarrow X^- + R-OH$	(ancol)
$R-X + OH_2$	$\rightarrow HX + R-OH$	(ancol)
$R-X + OR'^-$	$\rightarrow X^- + R-O-R'$	(ete)
$R-X + CN^-$	$\rightarrow X^- + R-CN$	(nitrin)
$R-X + N_3^-$ ($:\ddot{N}=N=\ddot{N}:$)	$\rightarrow X^- + R-N_3$	(ankyl azit)
$R-X + I^-$	$\rightarrow X^- + R-I$	(ankyl iođua)
$R-X + SH^-$	$\rightarrow X^- + R-SH$	(thiol)
$R-X + SR'^-$	$\rightarrow X^- + R-S-R'$	(thioete)
$R-X + C\equiv CR'^-$	$\rightarrow X^- + R-C\equiv C-R'$	(ankin)
$R-X + Na^+R'^-$	$\rightarrow X^- + R-R'$	(ankan)
$R-X + R'COO^-$	$\rightarrow X^- + R'COO-R$	(este)
$R-X + :NH_3$	$\rightarrow HX + R-NH_2$	(amin bậc một)
$R-X + :NH_2R'$	$\rightarrow HX + R-NHR'$	(amin bậc hai)
$R-X + :NHR'R''$	$\rightarrow HX + R-NR'R''$	(amin bậc ba)
$R-X + ArH + AlCl_3$	$\rightarrow HX + Ar-R$	(ankylbenzen)
$R-X + \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{O}}-R'$	$\longrightarrow X^- + R-\overset{\displaystyle +}{\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{O}}}-R' \rightleftharpoons \underbrace{R-O-R'}_{\text{(ete)}} + HX$	

Tùy theo số tiểu phân (chất phản ứng RX và tác nhân $Y:^-$) tham gia trong giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, người ta phân biệt hai cơ chế thế nucleophin : thế nucleophin lưỡng phân tử và thế nucleophin đơn phân tử.

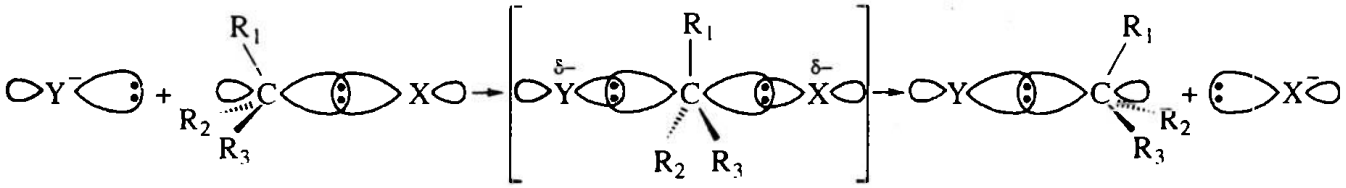
a) Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử S_N2

a_1) Cơ chế phản ứng

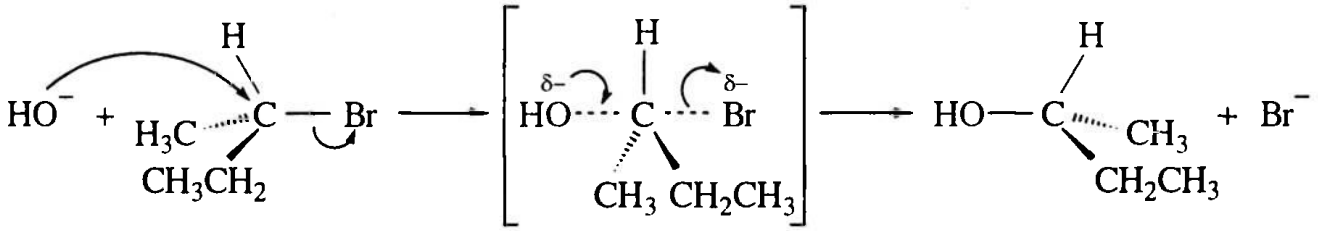
Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử được kí hiệu là S_N2 (từ tiếng Anh : Substitution Nucleophilic Bimolecular). Trong phản ứng S_N2, sự đứt liên kết cũ R – X và tạo thành liên kết mới R – Y xảy ra đồng thời và phản ứng chạy qua trạng thái chuyển tiếp hay phức hoạt động.



Hợp chất đầu — Trạng thái chuyển tiếp — Sản phẩm phản ứng



Dưới đây là cơ chế phản ứng của 2-brombutan với dung dịch natri hiđroxit :



(S)-2-Brombutan — Trạng thái chuyển tiếp — (R)-Butan-2-ol

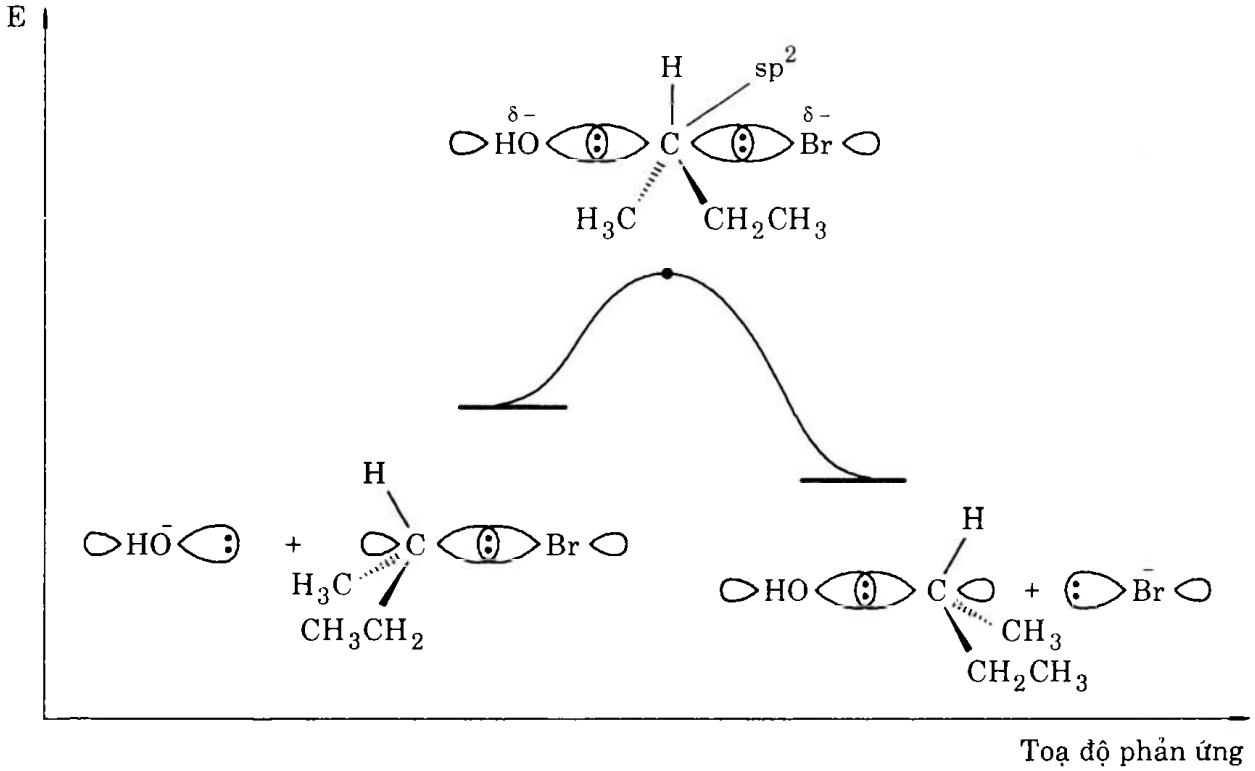
Các liên kết $HO^{\delta-}$ ... C và C ... $Br^{\delta-}$ trong trạng thái chuyển tiếp là những liên kết yếu, dễ bị đứt ra tạo thành sản phẩm phản ứng hoặc trở lại chất đầu.

Giản đồ năng lượng của phản ứng này (hình 8.3) cho thấy chỉ có một trạng thái chuyển tiếp mà không có sản phẩm trung gian nào giữa hệ các chất đầu và sản phẩm. Để đạt trạng thái chuyển tiếp, khi hai tiểu phân HO^- và 2-brombutan tiến tới gần nhau cần tiêu tốn một năng lượng, nhất là để làm yếu liên kết C – Br, cho nên trạng thái chuyển tiếp ứng với cực đại trên giản đồ năng lượng của hệ phản ứng.

Bởi vì phản ứng là phát nhiệt, năng lượng của hệ các chất đầu cao hơn năng lượng của sản phẩm một chút.

Khi tiểu phân nucleophin HO^- tiến gần đến nguyên tử cacbon trung tâm sp^3 để hình thành liên kết mới, nguyên tử cacbon trung tâm chuyển từ trạng thái lai hóa sp^3 sang trạng thái sp^2 để cho cả tiểu phân nucleophin HO^- và nhóm bị thay thế Br đều được xen phủ một

phần với obitan p của cacbon ; sau đó nguyên tử cacbon này lại chuyển từ trạng thái lai hóa sp^2 sang trạng thái lai hóa sp^3 trong sản phẩm thế. Trạng thái chuyển tiếp của phản ứng S_N2 có dạng hình tháp tam giác kép.



Hình 8.3 Giản đồ năng lượng phản ứng thủy phân 2-brombutan theo cơ chế S_N2.

Cơ chế phản ứng một giai đoạn dẫn ra trên hình 8.3 đã được khẳng định nhờ các dữ kiện động học. Ở đây phản ứng xảy ra là do kết quả của sự va chạm giữa anion hiđroxyl và phân tử 2-brombutan và do đó tốc độ của nó phụ thuộc vào nồng độ của hai chất đầu. Nếu tăng nồng độ HO^- hay $CH_3CHBrCH_2CH_3$ lên gấp đôi, thì tần số va chạm cũng như tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Còn nếu như nồng độ của một trong hai chất đầu giảm một nửa thì tần số va chạm và tốc độ phản ứng cũng phải giảm một nửa. Do đó phản ứng là bậc một đối với mỗi chất tham gia phản ứng và là bậc hai đối với toàn bộ phản ứng

$$\text{tốc độ} = k_2[CH_3CHBrCH_2CH_3]\,[OH^-]$$

Phản ứng thế nucleophin một giai đoạn là thí dụ cho cơ chế S_N2. Ở đây lưỡng phân tử có nghĩa là trạng thái chuyển tiếp của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng có sự va chạm của hai phân tử. Các phản ứng lưỡng phân tử thường có phương trình tốc độ phản ứng bậc hai.

a_2) Hiệu ứng không gian trong phản ứng S_N2

Về khả năng phản ứng của các ankyl halogenua có sự khác nhau rất lớn, tùy thuộc vào mức độ thế ở cacbon mang nhóm bị thay thế (leaving group). Bảng 8.5 dẫn ra các số liệu của phản ứng.

$$RBr + LiI \xrightarrow{\text{axeton}} RI + LiBr$$

Ankyl bromua — Lithi iođua — Ankyl iođua — Lithi bromua

Bảng 8.5 Khả năng phản ứng của một số ankyl bromua trong phản ứng S_N2 [*)]

Ankyl bromua	Công thức	Bậc của gốc ankyl	Tốc độ tương đối [**)]
Metyl bromua	CH_3Br	Bậc không	221,000
Etyl bromua	CH_3CH_2Br	Bậc một	1,350
Isopropyl bromua	$(CH_3)_2CHBr$	Bậc hai	1
tert-Butyl bromua	$(CH_3)_3CBr$	Bậc ba	Nhỏ quá không đo được

*) *Sự thế brom bởi lithi iođua trong axeton*

**) *Tỷ số của hằng số tốc độ bậc hai k của ankyl halogenua đối với hằng số k của isopropyl bromua ở 25°C.*

Sự khác nhau lớn về tốc độ phản ứng trong số các metyl, etyl, isopropyl và *tert*-butyl bromua có thể được giải thích dựa vào mức độ án ngữ không gian của gốc ankyl đối với sự tấn công nucleophin. Chất nucleophin phải tiến gần ankyl halogenua từ phía ngược với nhóm bị thay thế (hình 8.3). Ba nguyên tử hiđro của metyl bromua chỉ ngăn cản rất ít sự lại gần của chất nucleophin và phản ứng xảy ra nhanh. Thế một trong các hiđro của nhóm metyl làm cho etyl bromua phản ứng kém hơn metyl bromua. Thế tất cả ba nguyên tử hiđro bằng các nhóm metyl sẽ hoàn toàn án ngữ việc lại gần cacbon bậc ba của $(CH_3)_3CBr$ từ phía sau và phản ứng S_N2 ngừng hẳn.

Có thể tóm tắt sự thế nucleophin theo sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào chất phản ứng.

Sự tăng tốc độ phản ứng theo cơ chế S_N2

$$\underset{\text{Bậc ba}}{R_3CX} < \underset{\text{Bậc hai}}{R_2CHX} < \underset{\text{Bậc một}}{RCH_2X} < \underset{\text{Bậc không}}{CH_3X}$$

Khả năng phản ứng kém nhất, bị án ngữ nhiều nhất

Khả năng phản ứng tốt nhất, bị án ngữ ít nhất

Các nhóm thế ankyl ở nguyên tử cacbon liền kề với vị trí tấn công nucleophin cũng làm giảm tốc độ của phản ứng S_N2. So sánh tốc độ thế nucleophin trong dãy các ankyl bromua bậc một, được dẫn ra trong bảng 8.6.

Bảng 8.6 Hiệu ứng của mạch phân nhánh đến khả năng phản ứng của các ankyl bromua bậc một trong điều kiện phản ứng S_N2 [*)]

Ankyl bromua	Công thức	Tốc độ tương đối [**)]
Etyl bromua	CH_3CH_2Br	1,0
Propyl bromua	$CH_3CH_2CH_2Br$	0,8
Isobutyl bromua	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	0,036
Neopentyl bromua	$(CH_3)_3CCH_2Br$	0,00002

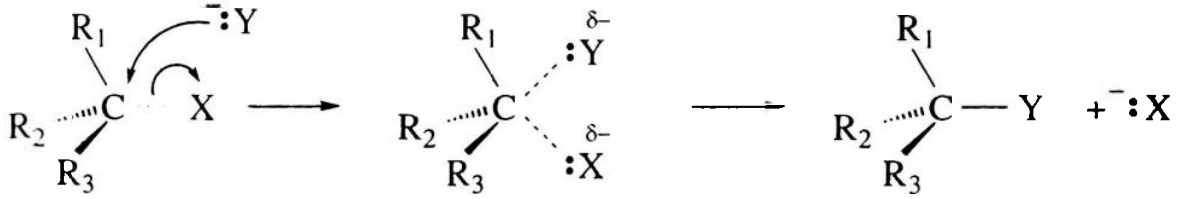
*) *Sự thế brom bằng lithi iođua trong axeton.*

**) *Tỷ số của hằng số tốc độ bậc hai k của ankyl bromua đối với hằng số k của etyl bromua ở 25°C.*

Dùng etyl bromua làm chuẩn và thế lần lượt hiđro C-2 của nó bằng nhóm metyl, ta sẽ thấy rằng mỗi một nhóm metyl thêm vào sẽ làm giảm tốc độ thế brom bằng iod. Hiệu ứng này nhỏ hơn một chút so với những nhóm thế ankyl nối trực tiếp vào cacbon mang nhóm bị thay thế, nhưng vẫn là quan trọng. Khi C-2 được thế hoàn toàn bởi nhóm metyl, như trong neopentyl bromua $[(CH_3)_3CCH_2Br]$, ta sẽ nhận thấy tầm quan trọng đặc biệt của ankyl halogenua bậc một, mà trong thực tế nó không tiếp nhận phản ứng S_N2 do có sự án ngữ không gian.

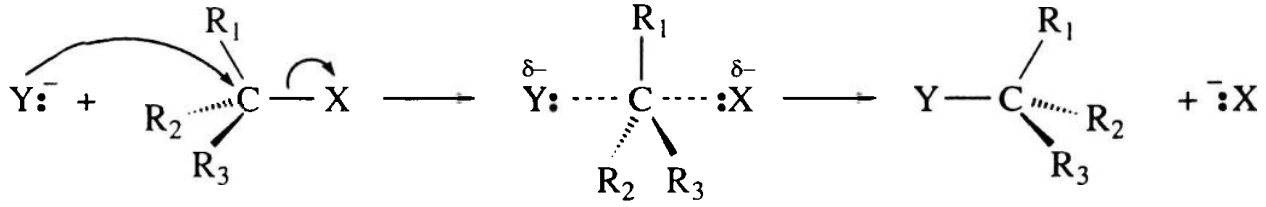
a_3) Hóa lập thể của phản ứng S_N2

Hóa lập thể của phản ứng S_N2 chỉ được nghiên cứu khi sự thế xảy ra ở nguyên tử cacbon bất đối, và có thể xảy ra theo hai cách khác nhau. Nếu sự tấn công của tác nhân Y^- vào nguyên tử cacbon trong phân tử $R_1R_2R_3C-X$ xảy ra cùng phía với nhóm bị thay thế X, hình thành trạng thái chuyển tiếp I và tạo ra sản phẩm $R_1R_2R_3C-Y$ có cấu hình giống với cấu hình của hợp chất đầu ; tức là có sự **bảo toàn cấu hình** ở cacbon bất đối.



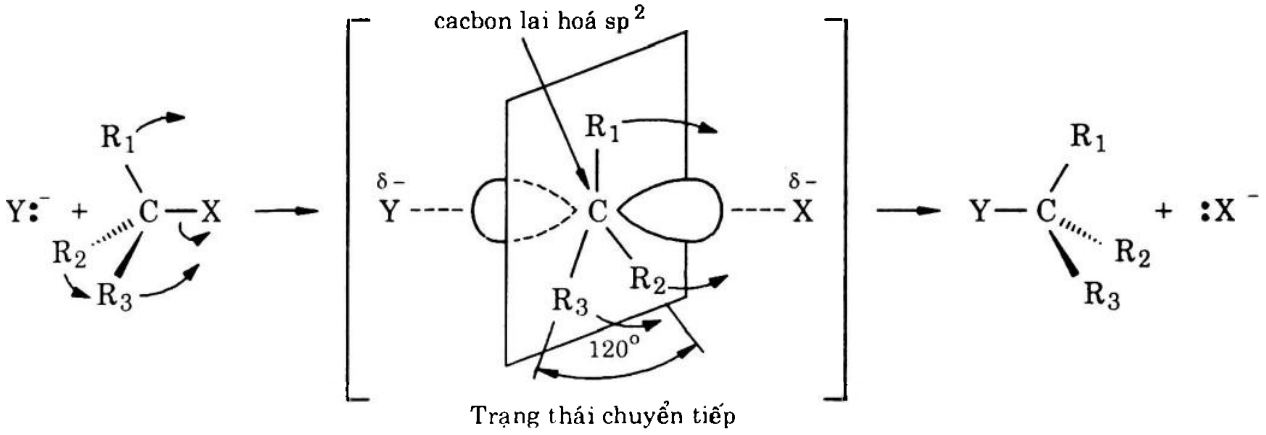
I

Ngược lại, nếu sự tấn công của tác nhân Y^- từ phía sau đối với nhóm X, hình thành trạng thái chuyển tiếp II, tạo ra sản phẩm $Y-CR_1R_2R_3$ có cấu hình khác với cấu hình của hợp chất đầu, tức là có sự **quay cấu hình** ở cacbon bất đối.



II

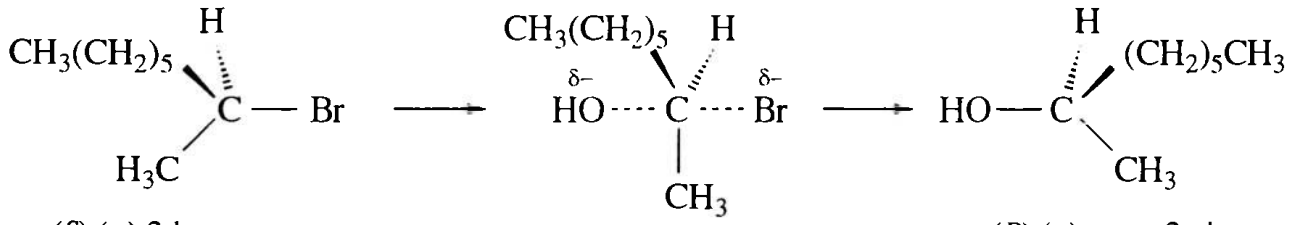
Hóa lập thể của phản ứng S_N2 có thể được tóm tắt lại trên hình 8.4.



Hình 8.4 Hóa lập thể của phản ứng S_N2

Vì sao trong phản ứng S_N2 sự tấn công từ phía sau lại có ưu thế hơn ? Lý do rất đơn giản, vì tác nhân nucleophin và nhóm bị thay thế có cùng một bản chất điện, do đó nếu tấn công từ phía trước, chúng phải chịu các lực đẩy Van đe Van lớn, và trạng thái chuyển tiếp I ứng với năng lượng lớn hơn ; còn ở trạng thái chuyển tiếp II, các nhóm X và Y được phân bố xa nhau và ở trên một đường thẳng $Y \cdots C \cdots X$, trạng thái chuyển tiếp II có năng lượng thấp hơn, ổn định hơn và tạo thành sản phẩm có cấu hình ngược với chất đầu.

Nhờ so sánh cấu hình tương đối của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng trong phản ứng S_N2 mà khẳng định rằng cấu hình sản phẩm luôn luôn ngược với cấu hình chất đầu. Thí dụ phản ứng của ion hiđroxit với 2-bromoctan cho octan-2-ol là một phản ứng S_N2 điển hình. Phản ứng có phương trình động học bậc hai, bậc một đối với HO^- và bậc một với ankyl halogenua. Khi dùng chất đầu là (*S*)-(+)-2-bromoctan thì sản phẩm là (*R*)-(−)-octan-2-ol.



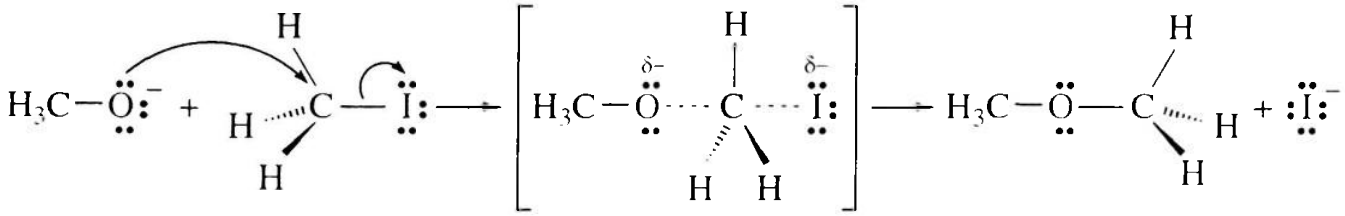
(*S*)-(+)-2-bromoctan (*R*)-(−)-octan-2-ol

Hóa lập thể của phản ứng S_N2 xảy ra với sự **quay cấu hình**, tức là sự tấn công của HO^- từ phía sau của nhóm bị thay thế Br.

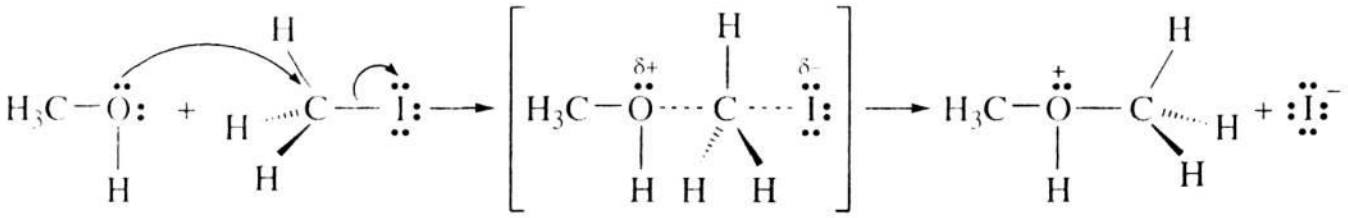
a_4) Lực nucleophin trong phản ứng S_N2

Bản chất của lực nucleophin có ảnh hưởng rõ rệt đến tốc độ của phản ứng S_N2. Khi tấn công vào nguyên tử cacbon electrophin, một chất nucleophin mạnh có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng nhiều hơn một chất nucleophin yếu. Thí dụ metanol (CH_3OH) và ion metoxit (CH_3O^-) đều có tính nucleophin, nhưng trong phản ứng S_N2, ion metoxit phản ứng với những chất electrophin khoảng một triệu lần nhanh hơn metanol. Điều đó là đúng vì các tiểu phân mang điện tích âm là chất nucleophin mạnh hơn các tiểu phân tương tự không mang điện tích âm.

Ion metoxit có những electron không liên kết, do đó rất dễ dàng tạo liên kết. Trong trạng thái chuyển tiếp, điện tích âm được đóng góp bởi oxi của ion metoxit và nhóm tách đi là halogen. Tuy vậy, metanol không có điện tích âm ; trạng thái chuyển tiếp có một phần điện tích âm ở halogen nhưng có một phần điện tích dương ở nguyên tử oxi của metanol. Bởi vì trong trường hợp của metanol và ion metoxit, bazơ luôn luôn là một chất nucleophin mạnh hơn axit liên hợp của nó.



Bazơ liên hợp (chất nucleophin mạnh hơn) E_a thấp hơn



Axit liên hợp
(chất nucleophin yếu hơn)

E_a cao hơn

Từ những điều vừa nói đến ở trên ta có thể nghĩ rằng metoxit là chất nucleophin tốt hơn vì nó là một bazơ mạnh hơn. Như vậy có thể bị nhầm lẫn, bởi vì tính bazơ và tính nucleophin là những tính chất khác nhau.

b) Phản ứng thế nucleophin đơn phân tử S_N1

b_1) Cơ chế phản ứng

Các ankyl halogenua bậc ba thực tế không chạy theo cơ chế S_N2 bởi vì có sự án ngữ không gian ở trung tâm phản ứng. Thí dụ, cho *tert*-butyl bromua vào metanol sôi sẽ tạo thành metyl *tert*-butyl ete, nhưng trong phản ứng này dung môi đóng vai trò một tác nhân nucleophin nên phản ứng được gọi là **dung môi phân** (solvolysis).

$$(CH_3)_3CBr + CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_3C-O-CH_3 + HBr$$

tert-Butyl bromua Metanol Metyl *tert*-butyl ete

Dung môi phân là một phản ứng thế, vì brom trong *tert*-butyl bromua được thế bằng nhóm metoxi, do đó đây không phải là theo cơ chế S_N2. Thông thường, phản ứng S_N2 đòi hỏi tác nhân nucleophin mạnh và chất phản ứng phải ít bị án ngữ không gian. Nhưng trong phản ứng này, metanol là một tác nhân nucleophin yếu và *tert*-butyl bromua là một dẫn xuất halogen bậc ba cồng kềnh.

Không giống với phản ứng của các ankyl halogenua bậc một và bậc hai, tốc độ phản ứng này không phụ thuộc vào nồng độ tác nhân nucleophin metanol mà chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng *tert*-butyl bromua.

$$\text{tốc độ} = k[(CH_3)_3CBr]$$

Đây là phương trình tốc độ phản ứng bậc một : bậc một đối với nồng độ của ankyl halogenua và bậc không đối với nồng độ của tác nhân nucleophin, bởi vì tác nhân nucleophin không có mặt ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, nó chỉ tham gia phản ứng sau giai đoạn chậm.

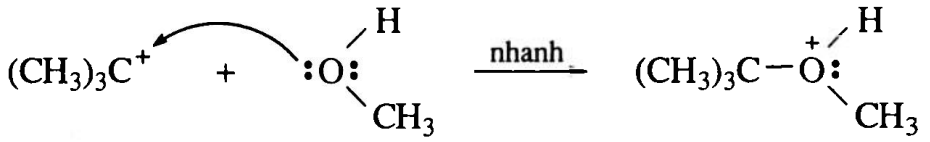
Sự thế kiểu này được gọi là **phản ứng thế nucleophin đơn phân tử S_N1** (Substitution Nucleophilic Unimolecular). Thuật ngữ *đơn phân tử* có nghĩa là chỉ có một phân tử tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Dưới đây là cơ chế phản ứng S_N1 của *tert*-butyl bromua với metanol :

Đầu tiên là sự phân li của ankyl halogenua thành cacbocation trung gian (giai đoạn chậm, quyết định tốc độ phản ứng).

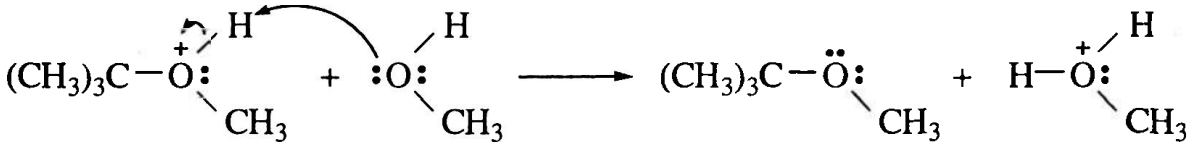
tert-Butyl bromua | Cation *tert*-butyl | Ion bromua

Sau đó, ion *tert*-butyl phản ứng nhanh với phân tử metanol. Metanol tác dụng như một tác nhân nucleophin và cho sản phẩm là ion oxoni.



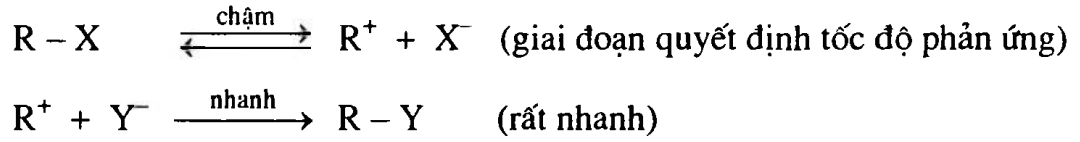
Cation *tert*-butyl | Metanol | Ion *tert*-butylmetyloxoni

Cuối cùng, ion *tert*-butylmetyloxoni tách đi một proton cho dung môi metanol và chuyển thành sản phẩm.

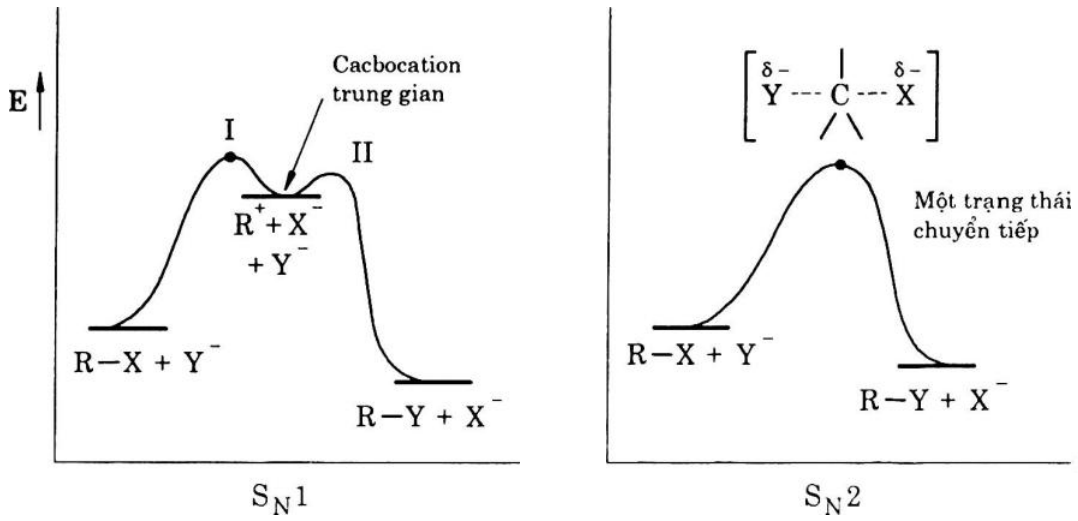


Ion *tert*-butylmetyloxoni | Metanol | Metyl *tert*-butyl ete | Ion metyloxoni

Sau đây là cơ chế chung của phản ứng S_N1 :



Trên hình 8.5 đưa ra sự so sánh giản đồ năng lượng của cơ chế S_N1 và cơ chế S_N2. Hình dáng giản đồ năng lượng của phản ứng S_N1 hoàn toàn khác với phản ứng S_N2. Phản ứng S_N1 chạy theo cơ chế hai giai đoạn với hai trạng thái chuyển tiếp I, II và một cacbocation trung gian. Phản ứng S_N2 chỉ có một trạng thái chuyển tiếp và không có hợp chất trung gian. Mỗi một giai đoạn của phản ứng S_N1 tiếp diễn qua một trạng thái chuyển tiếp. Hố lõm (năng lượng cực tiểu) giữa hai giai đoạn chuyển tiếp tượng trưng cho hợp chất trung gian.



Hình 8.5 Các giản đồ năng lượng của phản ứng S_N1 và phản ứng S_N2. Phản ứng S_N1 chạy theo cơ chế hai giai đoạn với hai trạng thái chuyển tiếp I và II và một cacbocation trung gian. Phản ứng S_N2 chỉ có một trạng thái chuyển tiếp và không có hợp chất trung gian

Các tác nhân và điều kiện làm thuận lợi cho sự tạo thành cacbocation (giai đoạn chậm) xúc tiến cho phản ứng S_N1 ; còn các tác nhân và điều kiện cản trở sự tạo thành cacbocation làm chậm phản ứng S_N1.

b_2) Độ bền của cacbocation và tốc độ của phản ứng S_N1

Các ankyl halogenua bậc ba là chất phản ứng tốt cho cơ chế S_N1, bởi vì nó án ngữ không gian mạnh đối với phản ứng S_N2, vì lẽ chúng tạo cacbocation bền.

Để so sánh tốc độ phản ứng S_N1 trong các ankyl halogenua, người ta chọn các điều kiện thí nghiệm để sự cạnh tranh của phản ứng S_N2 là không đáng kể. Thí dụ phản ứng dung môi phân trong axit fomic (HCOOH) :

$$\underset{\text{Ankyl halogenua}}{RX} + H_2O \xrightarrow{\text{axit fomic}} \underset{\text{Ancol}}{ROH} + HX$$

Không phải axit fomic và cũng không phải nước là tác nhân nucleophin mạnh và vì thế phản ứng S_N2 bị ngăn cản. Tốc độ tương đối của sự thuỷ phân một nhóm các ankyl halogenua được dẫn ra trong bảng 8.7.

Bảng 8.7 Khả năng phản ứng của một số ankyl bromua trong phản ứng S_N1 [*)].

Ankyl bromua	Công thức	Tốc độ tương đối [**)]
Metyl bromua	CH_3Br	1
Etyl bromua	CH_3CH_2Br	2
Isopropyl bromua	$(CH_3)_2CHBr$	43
tert-Butyl bromua	$(CH_3)_3CBr$	100.000.000

*) *Đây là sự dung môi phân trong dung dịch nước của axit fomic.*

**) *Tỷ số của hằng số tốc độ bậc một k của ankyl bromua so với k của metyl bromua ở 25°C.*

Thứ tự tốc độ tương đối trong phản ứng S_N1 hoàn toàn ngược lại với những gì đã thấy trong phản ứng S_N2 :

Phản ứng S_N1 : metyl < bậc 1 < bậc 2 < bậc ba.

Phản ứng S_N2 : bậc ba < bậc 2 < bậc 1 < metyl.

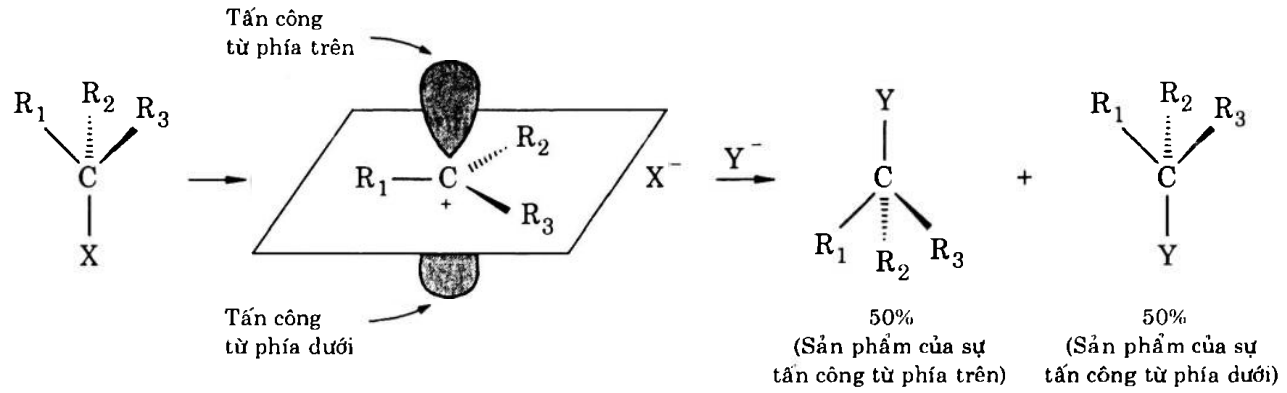
Rõ ràng hiệu ứng án ngữ không gian ảnh hưởng lên tốc độ phản ứng trong các quá trình S_N2 mà không có vai trò gì trong phản ứng S_N1. Thứ tự khả năng phản ứng của ankyl halogenua trong phản ứng S_N1 cùng chiều với thứ tự bền vững của cacbocation : cacbocation càng bền thì ankyl halogenua phản ứng càng nhanh theo cơ chế S_N1. Chúng ta sẽ thấy điều này trong phản ứng của ancol với hiđro halogenua (x. chương 10), trong phản ứng đehiđrat hóa ancol với xúc tác axit (x. chương 3) và trong sự chuyển hóa ankyl halogenua thành anken theo cơ chế E1 (x. mục 8.3.2). Như trong các phản ứng khác, hiệu

ứng electron đã làm bền cacbocation trung gian bởi các nhóm thế ankyl, là nhân tố quan trọng nhất để xác định khả năng phản ứng S_N1.

b_3) Hóa lập thể của phản ứng S_N1

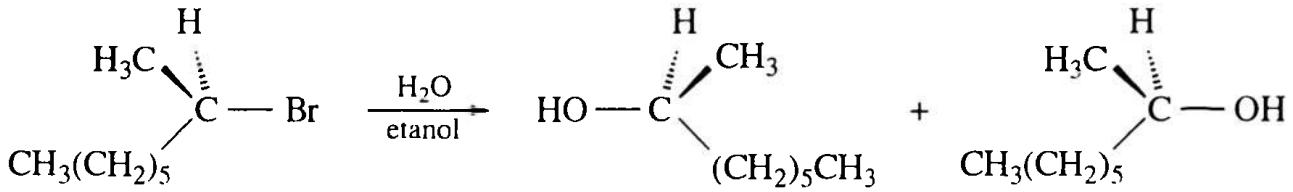
Khác với phản ứng S_N2, phản ứng S_N1 đi qua giai đoạn tạo thành **cacbocation trung gian phẳng**, đối xứng.

Hình 8.6 dẫn ra phản ứng của cacbocation với tác nhân nucleophin, tạo thành sản phẩm là một biến thể raxemic. Sự tấn công từ phía trên của cacbocation xảy ra cùng một tốc độ với sự tấn công từ phía dưới. Sự tấn công của Y^- từ phía trên tạo ra sản phẩm có cấu hình ngược với cấu hình chất đầu, tức là làm **quay cấu hình**, còn sự tấn công từ phía dưới dẫn tới sản phẩm có cấu hình giống với cấu hình chất đầu, tức là **có sự bảo toàn cấu hình**. Như vậy, về lý thuyết sản phẩm của sự thế một ankyl halogenua quang hoạt theo cơ chế S_N1 phải tạo thành một biến thể raxemic không quang hoạt. Tuy nhiên, điều này rất hiếm khi gặp trong thực tế.



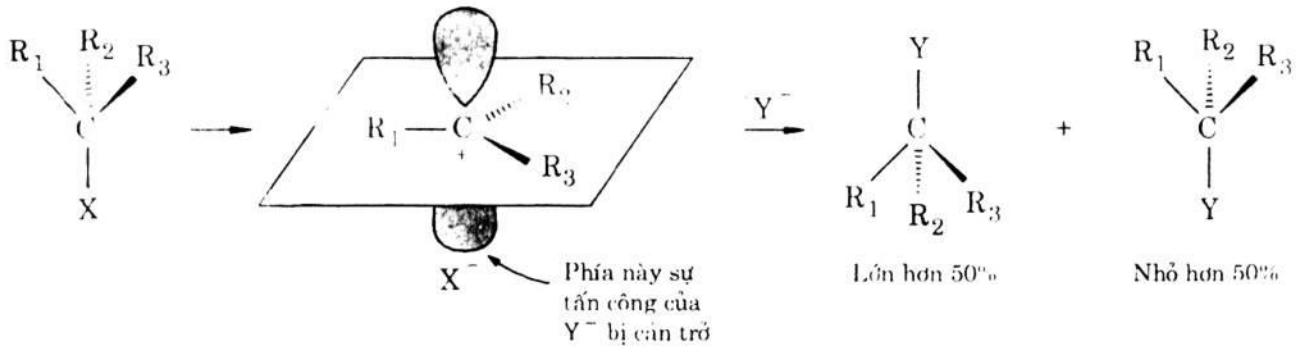
Hình 8.6 Sự tạo thành biến thể raxemic

Thí dụ, khi thuỷ phân (R)-(–)-2-bromoctan trong etanol-nước, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1, sản phẩm octan-2-ol được tạo thành với 66% quay cấu hình.



66% quay cấu hình, tương ứng với
83% *S* và 17% *R*

Nói chung, **phản ứng S_N1 của một chất quang hoạt xảy ra với sự raxemic hóa, kèm theo sự quay cấu hình một phần,** và như vậy sự quay cấu hình ưu thế hơn bảo toàn cấu hình. Điều này có thể được giải thích, nếu thừa nhận rằng cacbocation không hoàn toàn tự do khi bị tác nhân nucleophin Y^- tấn công. Như đã được mô tả trên hình 8.7, nhóm X^- đã che chắn một phía của cacbocation (ở đây là phía dưới) làm cho sự tấn công của tác nhân Y^- từ phía trên có ưu thế hơn.



Hình 8.7 Sự quay cấu hình chiếm ưu thế trong phản ứng S_N1 bởi vì một phía của cacbocation bị che chắn bởi nhóm bị thay thế X

Như vậy, đối với phản ứng S_N1 mức độ raxemic hóa tăng theo độ bền của cacbocation và độ trơ hóa học của môi trường đối với cacbocation đó, và phản ứng S_N1 có thể xảy ra từ phía ưu tiên raxemic hóa đến phía ưu tiên quay cấu hình (bảng 8.8).

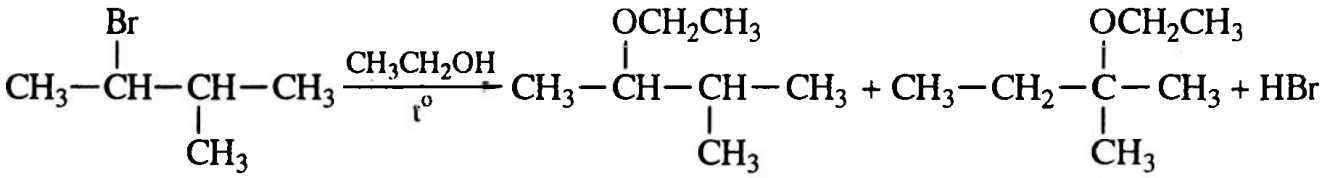
Bảng 8.8 Hóa lập thể của phản ứng S_N

Hợp chất	Dung môi	Tác nhân	Cơ chế	Cấu hình	Độ tinh khiết quang hoạt %
$CH_3(CH_2)_5$, H_3C, CHBr	60% etanol-nước	OH^-	S_N2	Quay	100
	60% etanol-nước	H_2O	S_N1	Raxemic + quay	66
	etanol	$C_2H_5O^-$	S_N2	Quay	100
	etanol	C_2H_5OH	S_N1	Raxemic + quay	74
C_6H_5, H_3C, CHCl	nước	H_2O	S_N1	Raxemic + quay	17
	axeton-nước	H_2O	S_N1	Raxemic + quay	5
	80% axeton-nước	H_2O	S_N1	Raxemic + quay	2
	etanol	$C_2H_5O^-$	S_N2	Quay	cao
	etanol	C_2H_5OH	S_N1	Raxemic + quay	

b_4) Sự chuyển vị trong phản ứng S_N1

Cacbocation thường thay đổi cấu trúc (sự chuyển vị) để tạo thành ion bền vững hơn. Sự chuyển vị có thể xảy ra sau khi cacbocation được tạo thành, hoặc xảy ra ngay khi nhóm bị tách đi. Người ta không quan sát thấy sự chuyển vị trong phản ứng S_N2, vì ở đó không tạo thành cacbocation và cơ chế một giai đoạn không thể dẫn đến sự chuyển vị.

Thí dụ phản ứng chuyển vị của 2-brom-3-metylbutan trong etanol sôi. Sản phẩm là hỗn hợp của 2-etoxi-3-metylbutan (không có sự chuyển vị) và 2-etoxi-2-metylbutan (có sự chuyển vị).

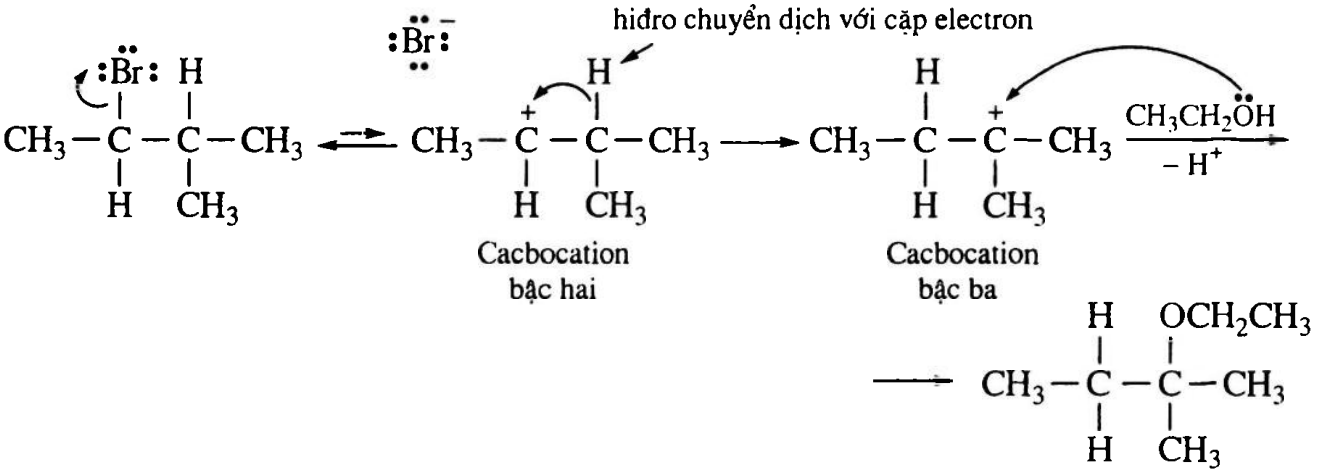


2-Brom-3-metylbutan

(không chuyển vị)
2-Etoxi-3-metylbutan

(có chuyển vị)
2-Etoxi-2-metylbutan

Sản phẩm chuyển vị, 2-etoxi-2-metylbutan được tạo thành là do **sự chuyển dịch hiđrua** (nguyên tử hiđro với cặp electron liên kết). Sự chuyển dịch hiđrua làm biến đổi cacbocation bậc hai (được tạo thành ban đầu) thành cacbocation bậc ba bền vững hơn. Sự tấn công của dung môi cho sản phẩm chuyển vị :



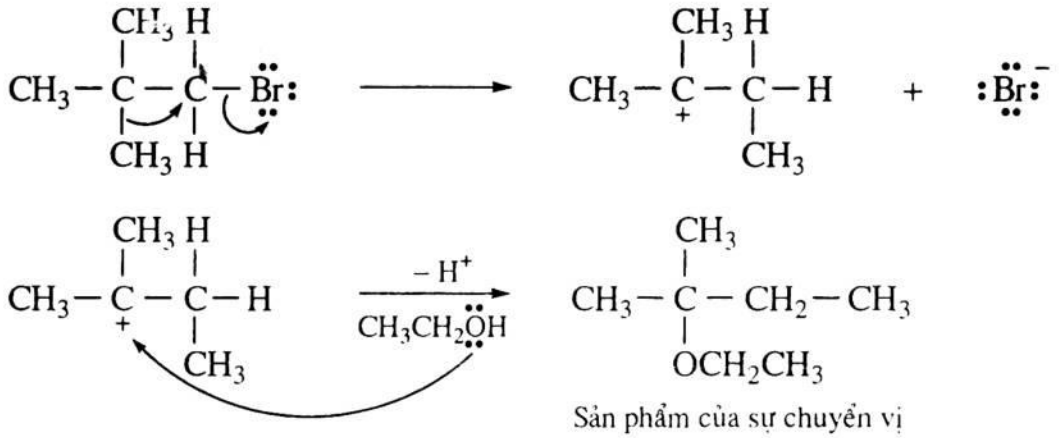
Cacbocation bậc hai

Cacbocation bậc ba

Sản phẩm của sự chuyển vị

Khác với 2-brom-3-metylbutan, khi đun nóng neopentyl bromua với etanol ta chỉ nhận được một sản phẩm thế đã chuyển vị ; sản phẩm này được tạo thành là do **sự chuyển dịch anion metyl** (sự chuyển dịch nhóm metyl cùng với cặp electron của nó).

Sự chuyển dịch metyl xảy ra khi ion bromua tách đi, để cho cacbocation bậc ba tạo thành bền vững hơn.

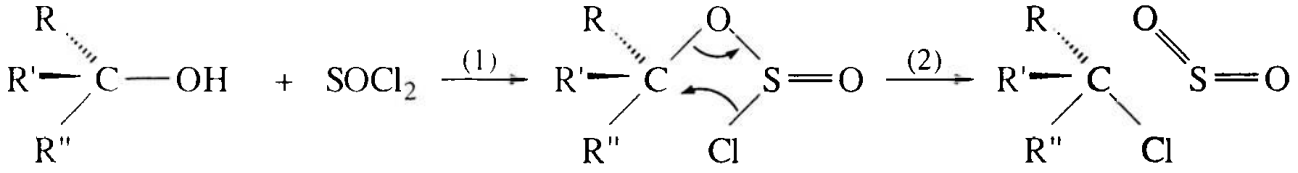


Sản phẩm của sự chuyển vị

c) Những phản ứng thế giữ nguyên cấu hình

c_1) Phản ứng thế nucleophin nội phân tử S_Ni (Substitution Nucleophilic Internal)

Ngoài những trường hợp nói trên, khi phản ứng thế dẫn đến sự quay cấu hình hoặc raxemic hóa, và trong một vài trường hợp lại dẫn đến cả hai, tức là cả quay cấu hình lẫn raxemic hóa. Nhưng người ta lại biết rằng, trong một số ít trường hợp phản ứng xảy ra với sự bảo toàn cấu hình, nghĩa là phản ứng trong đó chất phản ứng và sản phẩm có cùng một cấu hình. Thí dụ phản ứng thế nhóm OH bằng Cl khi có mặt thionyl clorua. Phản ứng này tuân theo phương trình động học bậc hai, nghĩa là tốc độ tỷ lệ với $[ROH].[SOCl_2]$. Tuy nhiên, không nên cho rằng phản ứng này xảy ra theo cơ chế S_N2 và phải xảy ra sự quay cấu hình, mà trong thực tế không quan sát thấy. Cơ chế của phản ứng này được giải thích như sau :

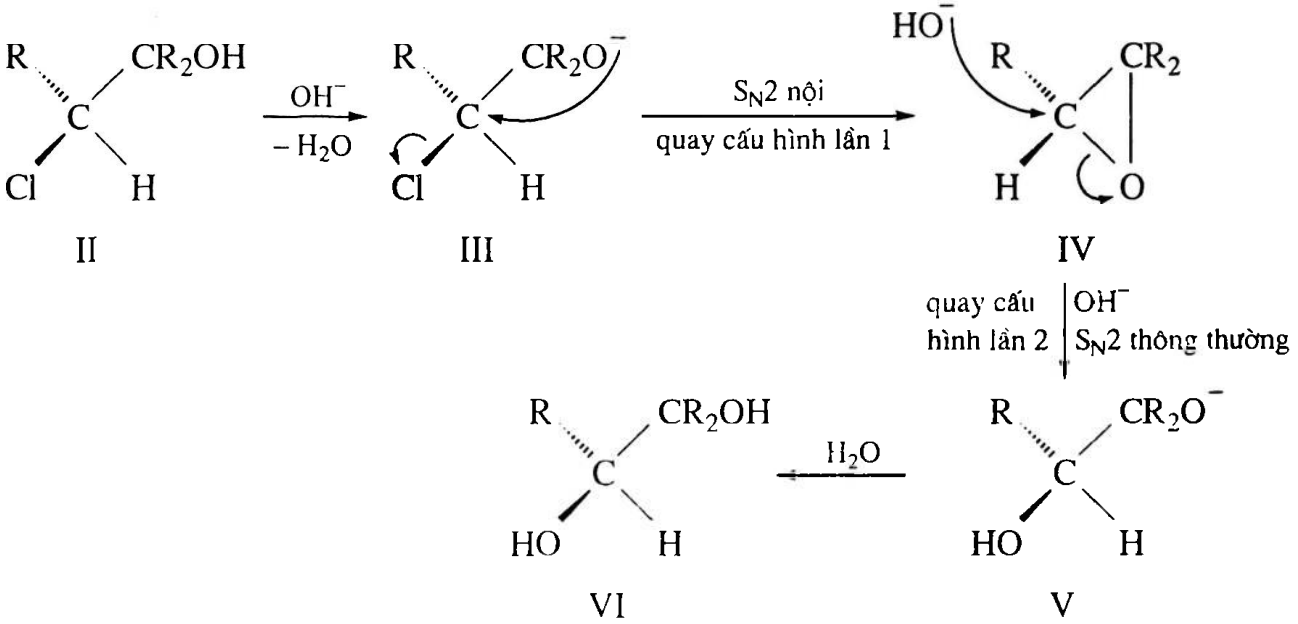


I

Về cơ chế phản ứng có thể xem thêm mục $10.4.2d_4$.

c_2) Phản ứng thế với sự tham gia của nhóm bên cạnh. Hiệu ứng kề

Người ta được biết có nhiều phản ứng thế khác có sự bảo toàn cấu hình. Tuy nhiên có thể nhận thấy rằng đối với các phản ứng ấy, nét đặc trưng là bên cạnh nguyên tử cacbon phản ứng có một nguyên tử mang điện tích âm hay cặp electron không phân chia, do đó nguyên tử này có thể phản ứng như một tác nhân nucleophin "nội". Thí dụ khi thủy phân kiềm β-clohiđrin II, giai đoạn đầu tiên là sự chuyển thành ion ankoxit tương ứng III. Ion này tác dụng như một chất nucleophin, tấn công từ phía "sau" nguyên tử cacbon mang clo, theo cơ chế phản ứng S_N2 nội, dẫn đến sự quay cấu hình của nguyên tử cacbon này và tạo thành sản phẩm trung gian vòng-ankylen oxit, hoặc epoxit IV.



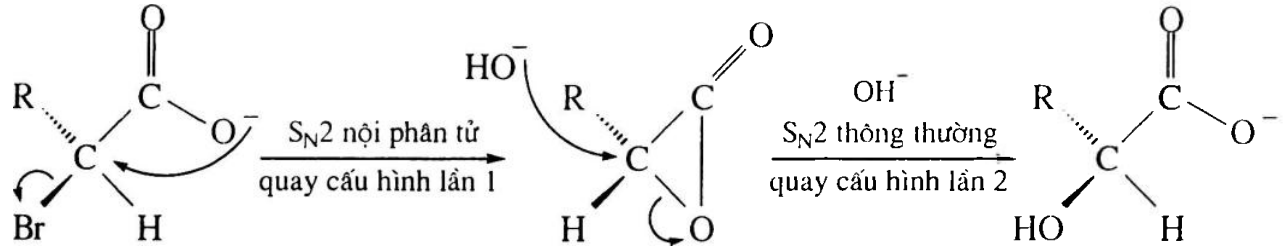
II III IV

V VI

Sau đó OH^- tấn công nucleophin vào nguyên tử cacbon trước đây nối với clo, bởi vì nguyên tử cacbon này chỉ chịu ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng của một nhóm ankyl do đó dương hơn. Phản ứng này cũng chạy theo cơ chế S_N2 từ phía trước kia nguyên tử clo gắn vào và kết quả là nguyên tử cacbon này bị quay cấu hình lần thứ hai, và ancol VI tạo thành có cấu hình giống với dẫn xuất clo ban đầu II. Sẽ là không đúng nếu nói đơn giản rằng phản ứng tổng cộng xảy ra với sự bảo toàn cấu hình. Trong thực tế sự bảo toàn biểu kiến cấu hình là kết quả của hai lần quay cấu hình nối tiếp nhau. Đặc điểm này làm cho phản ứng khảo sát khác với phản ứng kiểu S_Ni xảy ra với sự bảo toàn thực sự cấu hình.

Sự đúng đắn của cơ chế trên được chứng minh bằng việc các epoxit trung gian có thể được phân lập, và sự thủy phân chúng trong điều kiện phản ứng, dẫn đến kết quả như trong sơ đồ đã nêu trên.

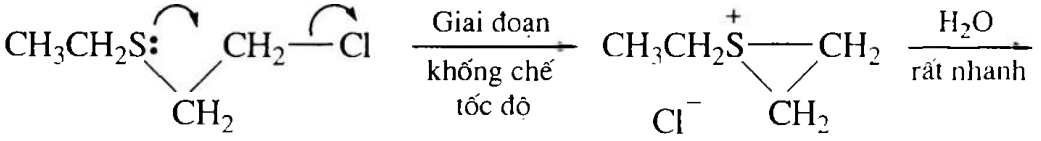
Tương tự như vậy, sự bảo toàn cấu hình cũng xảy ra khi thủy phân axit α-halogencacboxylic trong dung dịch kiềm loãng :



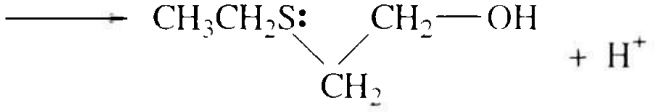
VII

Tuy nhiên trong trường hợp này, hợp chất vòng trung gian (α-lacton VII) không phân lập được. Nếu tiến hành phản ứng trong dung dịch kiềm đặc, thì nồng độ anion OH^- đủ cao để cạnh tranh có hiệu quả với sự tấn công nội của ion $-COO^-$. Kết quả là phản ứng xảy ra một giai đoạn theo cơ chế S_N2 bình thường và cho sản phẩm quay cấu hình. Ở nồng độ kiềm trung bình xảy ra cả hai kiểu phản ứng, nghĩa là có sự bảo toàn cấu hình nói chung với mức độ raxemic hóa khác nhau.

Kể cả khi không xem xét các khía cạnh lập thể, thì sự tham gia của các nhóm bên cạnh cũng có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Thí dụ trong cùng điều kiện $ClCH_2CH_2SCH_2CH_3$ thủy phân nhanh hơn $ClCH_2CH_2OCH_2CH_3$ khoảng 10.000 lần. Sự khác biệt quá lớn như vậy khó mà giải thích do hiệu ứng cảm ứng hay không gian của phân tử đơn giản đó. Sự khác biệt đó có lẽ là do, trong trường hợp hợp chất chứa lưu huỳnh ở giai đoạn khống chế tốc độ là sự hình thành muối sunfoni cấu tạo vòng (VIII) vì bị căng nên dễ dàng bị thủy phân :

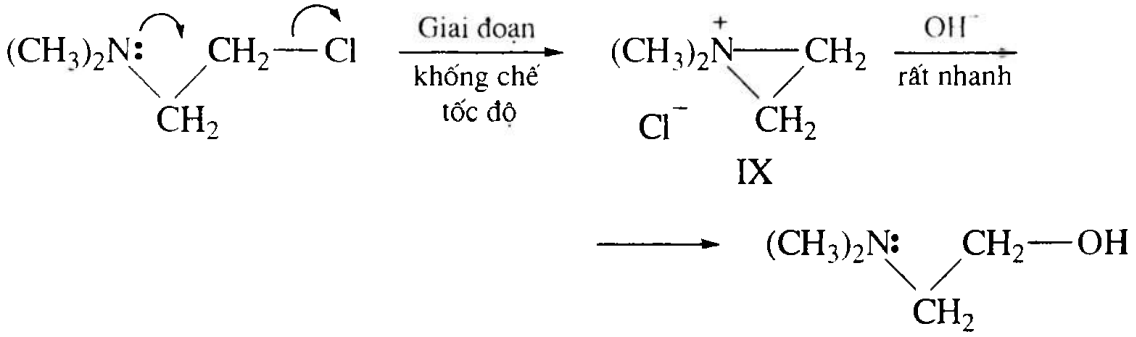


VIII



Nguyên tử oxi trong ete $ClCH_2CH_2OCH_2CH_3$ có độ âm điện cao hơn không dễ dàng "nhường" các electron không phân chia như trường hợp lưu huỳnh, vì vậy không tạo thành muối vòng. Do đó, nguyên tử clo bị đẩy ra do một phản ứng thế thông thường.

Các hợp chất chứa nitơ tương ứng cũng dễ dàng thủy phân qua sự hình thành phức etilen-immoni kiểu (IX).



Tuy vậy, thủy phân hợp chất kiểu IX xảy ra thường không nhanh như trường hợp hợp chất lưu huỳnh, đó là do hợp chất trung gian vòng chứa nitơ bền hơn so với các hợp chất vòng sunfoni.

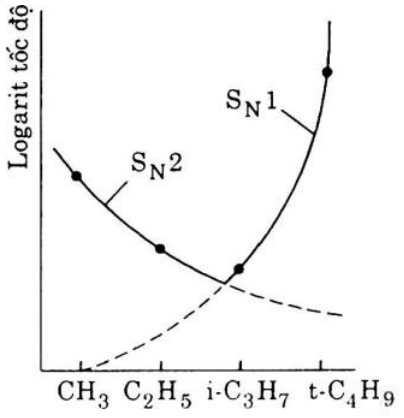
d) Những yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin

Phản ứng thế nucleophin có vai trò quan trọng trong chuyển hóa các nhóm chức. Một hợp chất hữu cơ có thể tham gia phản ứng thế nucleophin theo cơ chế S_N2 hay cơ chế S_N1, hay cả hai với những tốc độ nhất định. Điều đó phụ thuộc trước hết vào cấu tạo của gốc R trong RX, bản chất của nhóm bị thay thế X, bản chất tác nhân Y^-, ảnh hưởng của dung môi, ...

d_1) Ảnh hưởng về cấu tạo của gốc hữu cơ R

Cấu tạo của gốc hữu cơ R có ảnh hưởng quyết định đến phản ứng thế nucleophin. Những gốc ankyl bậc một làm cho hợp chất gần như chỉ có thể tham gia phản ứng theo cơ chế S_N2 ; còn những gốc khác như arankyl và ankyl bậc cao lại làm cho hợp chất chỉ dễ tham gia phản ứng S_N1. Mặt khác, cũng có những gốc làm thuận lợi cho cả hai cơ chế S_N1 và S_N2 (như alyl, benzyl) ; trái lại có một số gốc như vinyl, phenyl làm cho phân tử khó tham gia cả hai cơ chế S_N1 và S_N2.

Độ phân nhánh hay bậc của gốc ankyl có ảnh hưởng lớn đến cơ chế phản ứng. Dựa vào các kết quả nghiên cứu lý thuyết cũng như thực nghiệm, người ta đã đi đến kết luận là **bậc của gốc ankyl càng cao thì khả năng tham gia phản ứng S_N2 càng giảm, trong khi đó khả năng tham gia phản ứng S_N1 lại càng tăng.** Trên hình 8.8 dẫn ra đường cong động học của sự thủy phân các ankyl halogenua trong etanol-nước dưới tác dụng của kiềm loãng.



Hình 8.8 Sự biến thiên cơ chế và tốc độ phản ứng $RX + Y^- \rightarrow RY + X^-$ theo bản chất của gốc R

Sự giảm khả năng tham gia phản ứng S_N2 khi bậc của gốc ankyl tăng lên có thể do những nguyên nhân sau :

Một là, các nhóm ankyl có hiệu ứng +I, do đó làm giảm điện tích dương ở nguyên tử cacbon trung tâm trong RX. Sự giảm điện tích dương như vậy không thuận lợi cho sự tấn công của tác nhân Y^-, cũng không thuận lợi cho trạng thái chuyển tiếp vì ở trạng thái chuyển tiếp có sự giải tỏa điện tích âm.

Hai là, nguyên nhân về hiệu ứng không gian. Hiệu ứng này quan trọng hơn, không những cản trở không cho tác nhân nucleophin lại gần nguyên tử cacbon trung tâm trong RX mà còn vì sự tăng kích thước của nhóm ankyl sẽ làm tăng sức căng ở trạng thái chuyển tiếp, do đó tăng năng lượng hoạt hóa và tốc độ phản ứng giảm đi.

Sự tăng khả năng tham gia phản ứng S_N1 khi bậc của gốc hiđrocacbon tăng, chủ yếu vì ảnh hưởng đẩy electron (hiệu ứng siêu liên hợp và hiệu ứng cảm ứng dương) của các nhóm ankyl. Bởi vì trong phản ứng S_N1, giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là sự tạo thành cacbocation. Cacbocation càng ổn định phản ứng càng dễ ; mặt khác, trạng thái chuyển tiếp ở giai đoạn tạo thành cacbocation càng ổn định thì năng lượng hoạt hóa càng nhỏ và do đó tốc độ phản ứng càng lớn.

$$\overset{+}{C}H_3 \quad < \quad R\overset{+}{C}H_2 \quad < \quad R_2\overset{+}{C}H \quad < \quad R_3\overset{+}{C}$$

Kém ổn định nhất — Ổn định nhất

Trong phản ứng S_N1, sự án ngữ không gian nói chung không có ý nghĩa lớn bởi vì tốc độ phản ứng không phụ thuộc tác nhân nucleophin.

d_2) Ảnh hưởng của nhóm bị thay thế

Khả năng phản ứng của RX trong các phản ứng S_N không những phụ thuộc cấu tạo của gốc R mà phần nào còn phụ thuộc bản chất của nhóm bị thay thế X. Dựa vào các dữ kiện thực nghiệm, người ta đã xác định được giá trị tương đối về khả năng phản ứng của các nhóm thế khác nhau trong phản ứng thế nucleophin (coi khả năng phản ứng của Br là 1,0).

$-I$	$-Br$	$-\overset{+}{O}H_2$	$-\overset{+}{S}(CH_3)_2$	$-Cl$	$-ONO_2$	$-F$	$-OH$
3	1	1	0,5	0,02	0,01	0,0001	$\sim 10^{-10}$

So sánh khả năng phản ứng của các nhóm X khác nhau ở trên, ta dễ dàng nhận ra rằng trong các dẫn xuất halogen dẫn xuất iođ có khả năng phản ứng cao nhất :

$$-I > -Br > -Cl >> -F$$

Nguyên nhân ở đây có thể là do độ dài liên kết C – I là lớn nhất và sự phân cực ở iod là cao nhất.

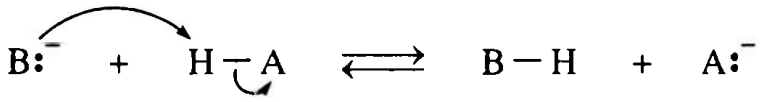
d_3) Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin

Tốc độ của phản ứng S_N2 phụ thuộc lực nucleophin của tác nhân, còn tốc độ phản ứng S_N1 lại không phụ thuộc yếu tố đó. Thực nghiệm đã chứng minh rằng trong phản

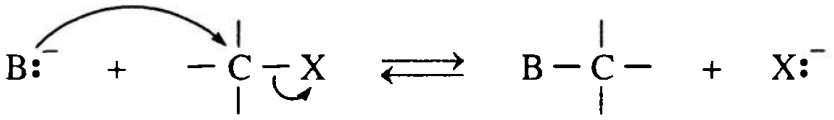
ứng S_N1, các tác nhân nucleophin phản ứng với cùng một tốc độ. Như vậy, chỉ phản ứng S_N2 mới phụ thuộc lực nucleophin của tác nhân.

Tất cả các chất nucleophin đều là bazơ Bronstet và Liuyt. Các thuật ngữ "chất nucleophin" và "bazơ" được dùng mô tả cùng một tiểu phân, nhưng chúng tham gia vào các quá trình khác nhau. **Tính bazơ** là đặc tính nhường cặp electron cho proton. **Tính nucleophin** là đặc tính nhường cặp electron cho nguyên tử cacbon electrophin hoặc một nguyên tử tích điện dương nào khác, trừ proton. Trong cả hai trường hợp, chất nucleophin và bazơ đều tạo ra một liên kết mới. Nếu liên kết mới tạo với proton, nó phản ứng như một bazơ ; còn nếu tạo liên kết mới với cacbon, nó phản ứng như một chất nucleophin. Hầu hết (nhưng không phải là tất cả) các chất nucleophin tốt cũng là các bazơ mạnh và ngược lại.

Tính bazơ :



Tính nucleophin :



Như vậy, tính nucleophin thể hiện ảnh hưởng của bazơ Liuyt lên tốc độ của phản ứng thế nucleophin, còn tính bazơ ảnh hưởng lên cân bằng axit - bazơ. Vì vậy, chất nucleophin mạnh không nhất thiết là một bazơ mạnh và ngược lại. Để so sánh tính nucleophin và tính bazơ người ta đã đưa ra những kết luận dưới đây :

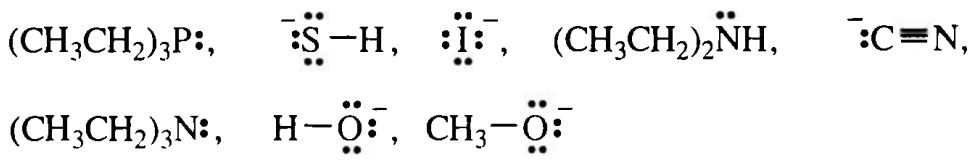
• Đối với tác nhân nucleophin, các nguyên tử tấn công của nó ở cùng một chu kỳ của bảng tuần hoàn, tính nucleophin thay đổi song song với tính bazơ :

$$H_2N^- > RO^- > HO^- > R_2NH > ArO^- > NH_3 > F^-$$

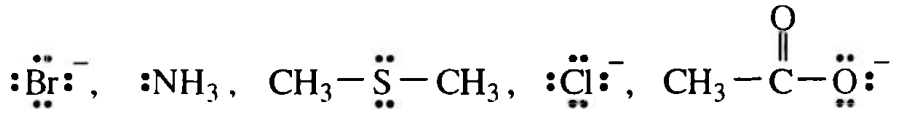
• Tính nucleophin của chất nucleophin tích điện âm luôn cao hơn ở axit liên hợp tương ứng. Chẳng hạn ion hiđroxit HO^- mạnh hơn nước ; ion amiđua H_2N^- mạnh hơn NH_3 ; ion ankoxit RO^- mạnh hơn ancol ROH.

• Trong các nhóm của bảng tuần hoàn, tính nucleophin tăng lên theo chiều từ trên xuống dưới, còn tính bazơ ngược lại, tăng theo chiều từ dưới lên trên. Thực vậy, một chất nucleophin bất kỳ có chứa lưu huỳnh bao giờ cũng mạnh hơn hợp chất có chứa oxi tương ứng. Tính nucleophin của các ion halogenua trong dung môi có chứa proton thay đổi theo thứ tự $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Dưới đây dẫn ra một số chất nucleophin được xếp theo thứ tự giảm dần tính nucleophin trong một số dung môi có nhóm hiđroxyl như nước và ancol.

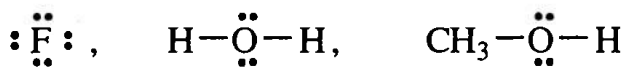
Các chất nucleophin mạnh :



Các chất nucleophin trung bình :

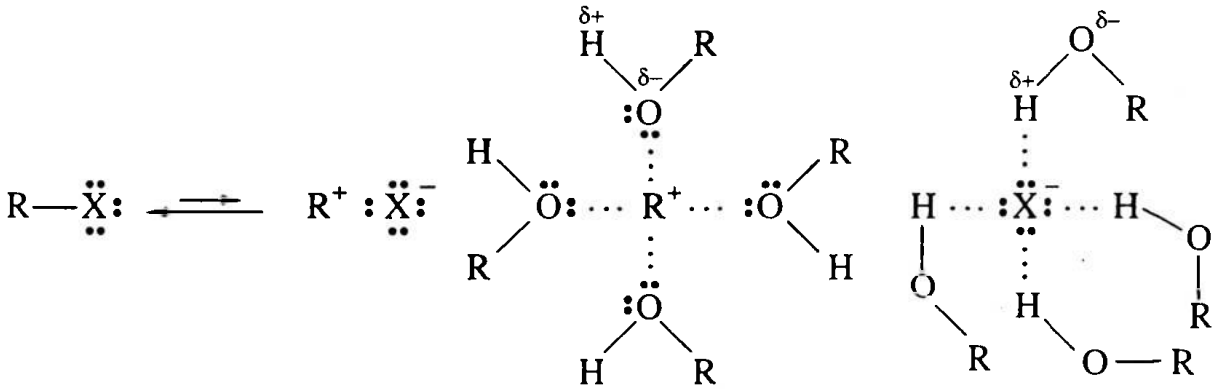


Các chất nucleophin yếu :



d_4) Ảnh hưởng của dung môi

Dung môi có vai trò rất quan trọng trong phản ứng thế nucleophin. Thực nghiệm đã chứng minh rằng, nếu không có tương tác với môi trường, phản ứng thế nucleophin nói chung không xảy ra. Trong phản ứng S_N1 giai đoạn chậm là giai đoạn tạo thành hai ion. Sự sonvat hóa những ion này có ảnh hưởng rất lớn đến độ ổn định và hạ thấp năng lượng hoạt động hóa của sự tạo thành các ion. Phản ứng S_N2 có thể chạy tốt trong dung môi ít phân cực, trái lại phản ứng S_N1 lại đòi hỏi dung môi phân cực mạnh như nước và ancol. Như vậy, khi chuyển từ dung môi này sang dung môi khác, tốc độ phản ứng sẽ thay đổi, và có thể thay đổi cả cơ chế phản ứng. Các dung môi protonic như ancol và nước thuộc loại dung môi có hiệu lực cao, bởi vì các anion tạo liên kết hiđro với nguyên tử hiđro của – OH, còn cacbocation tạo phức với các electron không liên kết của nguyên tử oxi trong – OH.



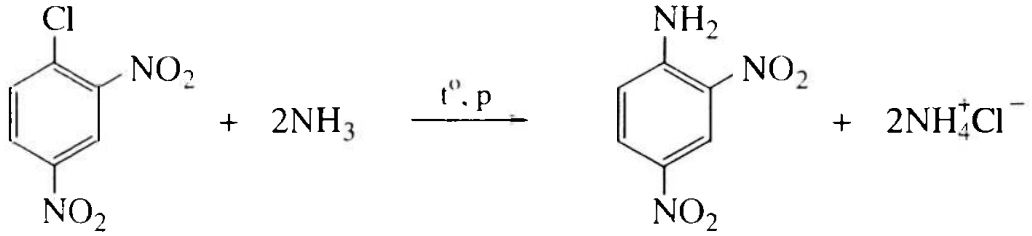
Thước đo khả năng sonvat hóa của dung môi là hằng số điện môi ε của chúng, cũng là thước đo độ phân cực của dung môi. Bảng 8.9 dẫn ra hằng số điện môi của một số dung môi thông dụng và tốc độ ion hóa tương đối của *tert*-butyl clorua trong những dung môi này. Cũng dễ dàng nhận thấy rằng trong dung môi phân cực cao, sự ion hóa xảy ra nhanh hơn nhiều.

Bảng 8.9 Hằng số điện môi của những dung môi thông dụng và tốc độ ion hóa của *tert*-butyl clorua trong những dung môi này

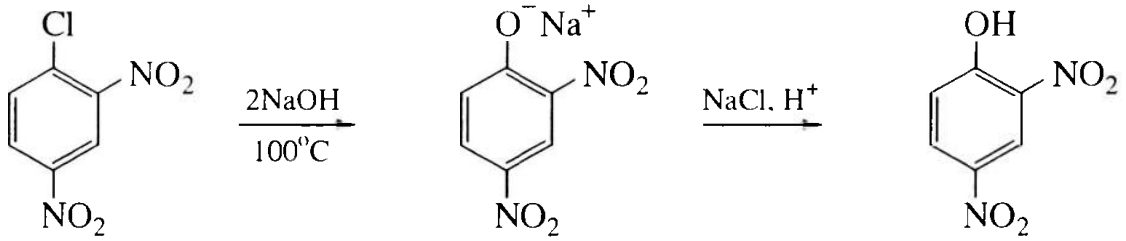
Dung môi	ε	Tốc độ tương đối
Nước	78	8000
Metanol	33	1000
Etanol	24	200
Axeton	21	1
Đietyl ete	4,3	0,001
Hexan	2.0	< 0,0001

e) Phản ứng thế nucleophin ở các aryl halogenua

Chất nucleophin có thể thế chỗ ion halogen trong aryl halogenua, đặc biệt nếu có những nhóm hút electron mạnh ở các vị trí *ortho* hay *para* đối với halogen. Thí dụ :



2,4-Đinitroclobenzen — 2,4-Đinitroanilin (90%)

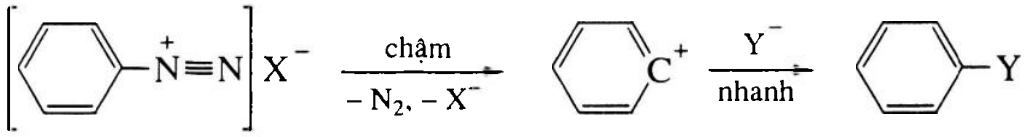


2,4-Đinitroclobenzen — Natri 2,4-đinitrophenolat — 2,4-Đinitrophenol (95%)

Đối với phản ứng thế nucleophin ở vòng thơm người ta phân biệt ba loại cơ chế : thế nucleophin đơn phân tử (S_N1Ar), thế nucleophin lưỡng phân tử (S_N2Ar) hay cơ chế cộng - tách và cơ chế aryn hay cơ chế tách - cộng.

e_1) Cơ chế phản ứng S_N1Ar

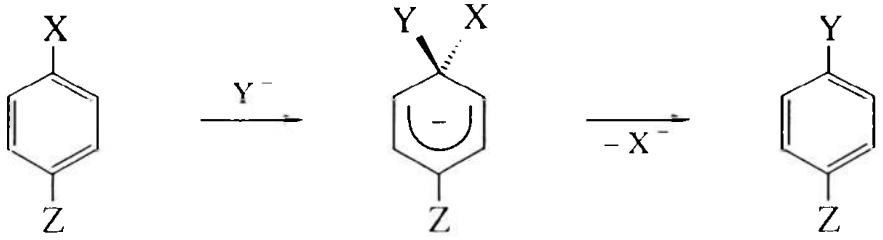
Phản ứng tương tự với cơ chế S_N1 ở dãy halogenankan, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là sự đứt dị li liên kết C – Hal, nhưng entanpi hoạt hóa ở đây lớn hơn nhiều, bởi vì sự tạo thành areni-cation không thuận lợi về mặt năng lượng. Do đó, phản ứng S_N1Ar tương đối ít gặp ở dãy halogenaren và thường gặp ở các hợp chất điazoni (x. chương 13).



Y^- : H_2O, $HOCH_3$, v.v...

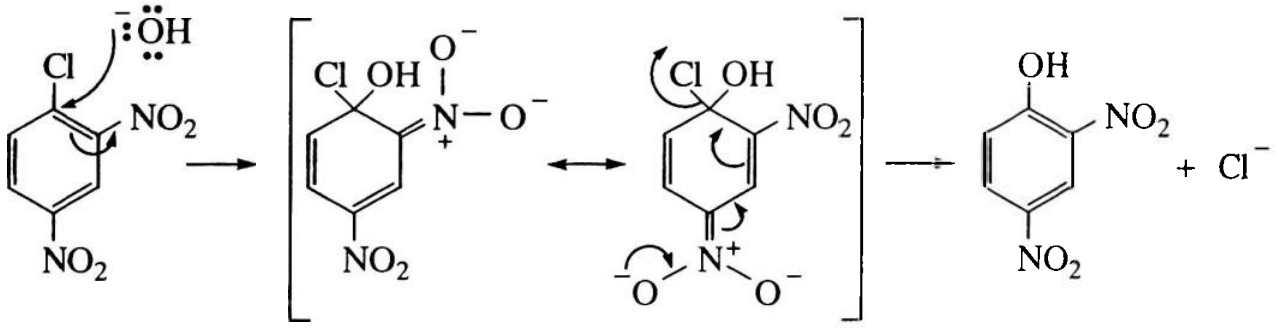
e_2) Cơ chế cộng - tách (S_N2Ar)

Phản ứng thế S_N2Ar xảy ra trong trường hợp có nhóm thế hút electron Z (NO_2, CN, C = O, v.v...) ở vị trí *para* hoặc *ortho* đối với nhóm nguyên tử X bị thay thế. Khác với phản ứng S_N2 một giai đoạn ở dãy béo, phản ứng S_N2Ar tạo ra một anion trung gian có cấu trúc tương tự phức σ nhưng mang điện âm.



Anion trung gian

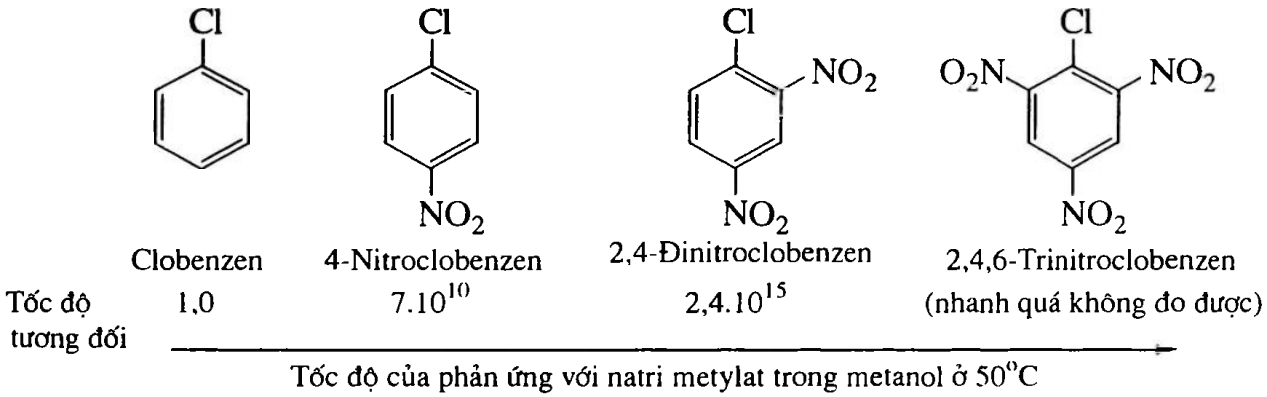
Anion trung gian được ổn định nhờ nhóm Z giải tỏa điện tích âm.



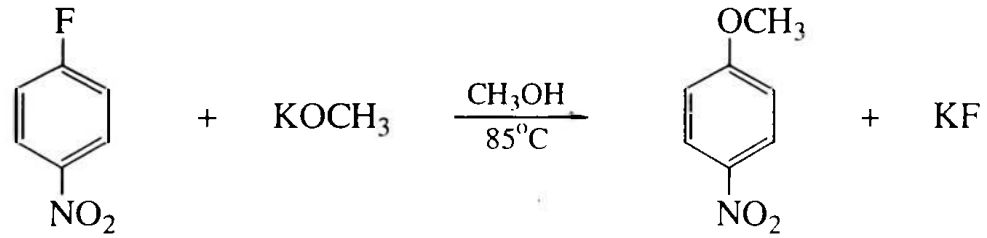
Các cấu trúc cộng hưởng dẫn ra ở trên cho thấy các nhóm nitro ở vị trí *ortho* và *para* đối với halogen đã có tác dụng bền hóa anion trung gian như thế nào. Nếu không có mặt của các nhóm hút electron mạnh ở các vị trí đó thì anion trung gian không tạo thành.

Khi so sánh hiệu ứng tăng tốc độ phản ứng của nhóm nitro ở các vị trí khác nhau của vòng benzen người ta nhận thấy, trong khi tốc độ phản ứng của *m*-clonitrobenzen lớn hơn bản thân clobenzen nhiều lần nhưng lại kém hơn *o*- hay *p*-clonitrobenzen hàng nghìn lần.

Dưới đây dẫn ra các số liệu về hiệu ứng tăng tốc độ phản ứng trong dãy các clonitrobenzen.



Trái với phản ứng thế nucleophin ở ankyl halogenua, ở đó các ankyl florua đặc biệt trơ, không tham gia phản ứng. Các aryl florua tiếp nhận phản ứng thế nucleophin một cách dễ dàng khi vòng benzen có nhóm hút e ở vị trí *o*- hay *p*-.



p-Flonitrobenzen — *p*-Nitroanisol (93%)

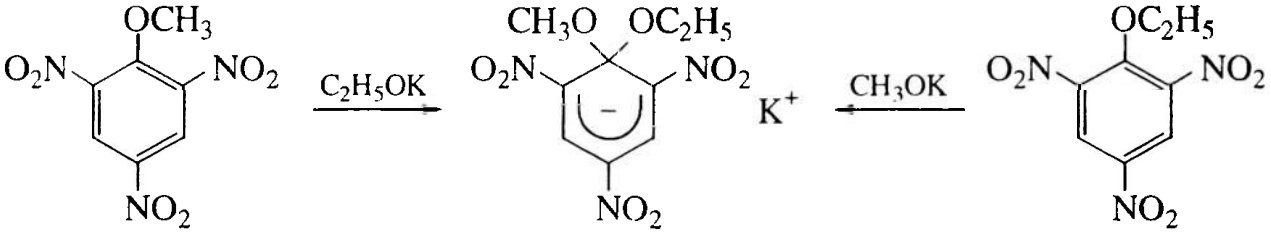
Thực vậy, thứ tự về khả năng phản ứng của nhóm bị thay thế trong phản ứng thế nucleophin ở vòng thơm thì ngược với trong dãy béo. Trong phản ứng thế nucleophin ở vòng thơm, flo là nhóm bị thay thế có khả năng phản ứng mạnh nhất và iod có khả năng phản ứng kém nhất.

Khả năng phản ứng	X = F	312,0
tương đối khi tác dụng	X = Cl	1,0
với natri metylat trong	X = Br	0,8
metanol (50°C)	X = I	0,4

Qua nghiên cứu động học của nhiều phản ứng, người ta đã đi đến kết luận rằng đây là những phản ứng chạy theo phương trình tốc độ bậc hai (phản ứng lưỡng phân tử) :

tốc độ = k[Aryl halogenua][chất nucleophin]

Đã có những dữ kiện thực nghiệm chứng minh cho sự tồn tại của anion trung gian và trong một số trường hợp còn phân lập được chúng. Thí dụ anion trung gian sinh ra trong phản ứng giữa 2,4,6-trinitrometoxibenzen và kali etylat hoặc giữa 2,4,6-trinitroetoxibenzen và kali metylat là **chất rắn** (Meisenheimer, 1902) :

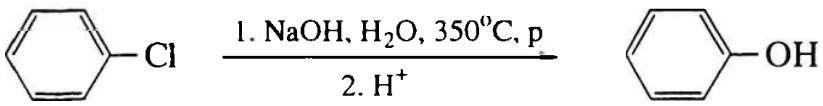


2,4,6-Trinitrometoxibenzen — Anion trung gian (chất rắn) — 2,4,6-Trinitroetoxibenzen

Anion trung gian còn được gọi là phức Maixenhaimơ (Meisenheimer).

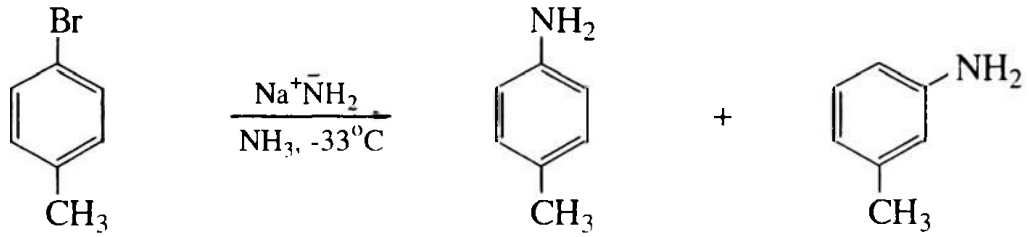
e₃) Cơ chế tách-cộng (cơ chế aryn)

Các aryl halogenua mà vòng thơm không được hoạt hóa bằng các nhóm thế hút electron ở vị trí *ortho* hay *para* hầu như không tham gia các phản ứng thế nucleophin đã nêu ở trên. Chúng chỉ có thể tham gia phản ứng trong những điều kiện khắc nghiệt, chẳng hạn phenol có thể được tổng hợp bằng cách chế hóa clobenzen với natri hiđroxit và một tỉ lệ nhỏ nước, trong bình áp suất ở nhiệt độ trên 300°C (phương pháp Dow)



Clobenzen — Phenol (97%)

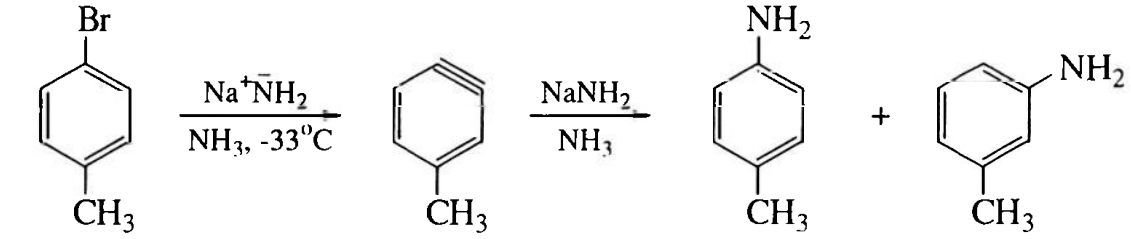
Tương tự như thế, clobenzen phản ứng với natri amiđua ($NaNH_2$, một bazơ đặc biệt mạnh) cho anilin $C_6H_5 - NH_2$. Phản ứng này không cần nhiệt độ cao mà lại thực hiện trong amoniac lỏng, ở –33°C. Để thuận tiện cho việc nghiên cứu cơ chế phản ứng, ta có thể xét phản ứng của *p*-bromtoluen với natri amiđua. Sản phẩm ở đây là hỗn hợp 50 : 50 của *m*- và *p*-toluiđin.



p-Bromtoluen — *p*-Toluiđin (50%) — *m*-Toluiđin (50%)

Việc tạo thành hai sản phẩm được giải thích bằng **cơ chế tách - cộng** hay **cơ chế aryn**

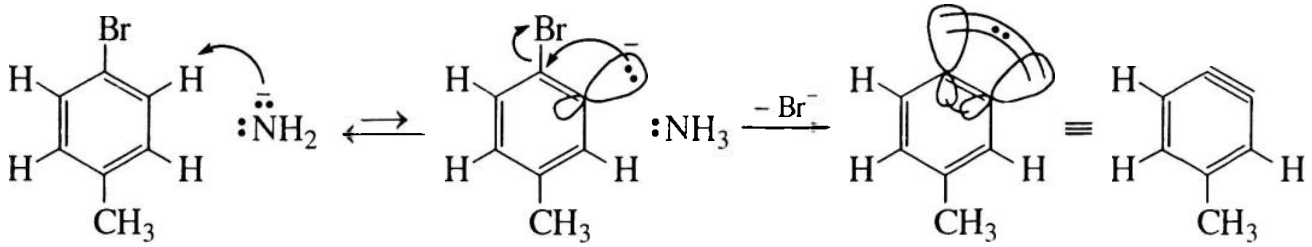
Theo cơ chế aryn, aryl halogenua ArX thoạt tiên bị tách nhóm X cùng với nguyên tử hiđro ở vị trí *ortho* đối với nó, tạo ra hợp chất trung gian có nối ba và rất không bền gọi là **aryn**, sau đó là giai đoạn cộng tác nhân nucleophin, cũng vì thế có tên cơ chế tách - cộng :



p-Bromtoluen — Benzyn — *p*-Toluiđin — *m*-Toluiđin

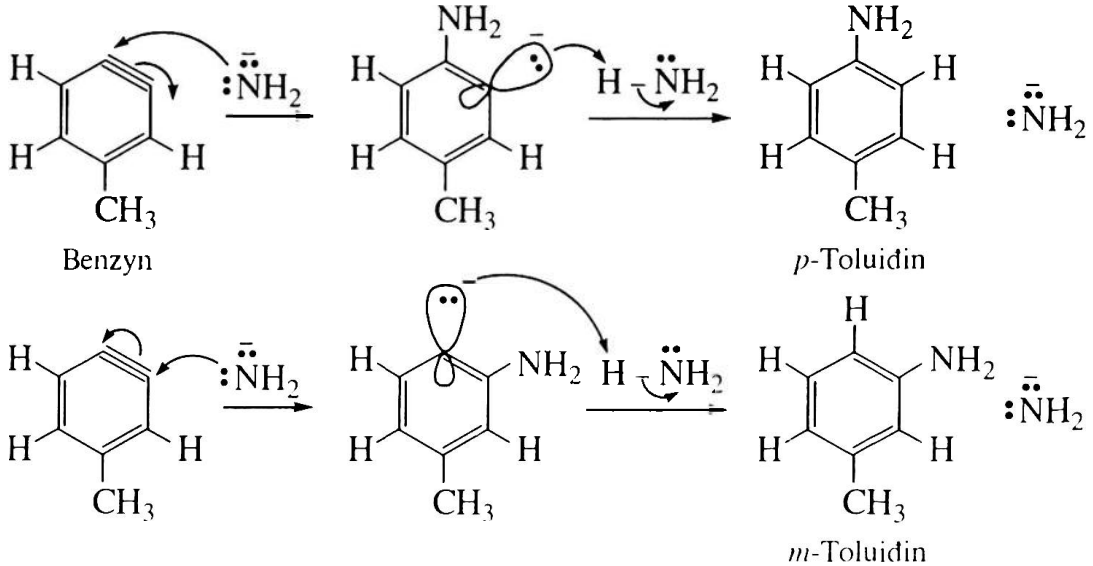
Như vậy, phản ứng gồm hai giai đoạn sau :

Giai đoạn tách : Ion amiđua là một bazơ mạnh tiến hành đehiđrohalogen hóa *p*-bromtoluen tạo thành sản phẩm trung gian kém bền benzyn. Vì có một nối ba nên vòng sáu cạnh của benzen bị biến dạng và có một liên kết π hình thành từ hai obitan sp^2 bị lệch ra khỏi hệ π của vòng, làm cho liên kết ba bị căng và rất dễ tham gia phản ứng.



Cacbanion — Benzyn

Giai đoạn cộng : Ion amiđua là một chất nucleophin mạnh tấn công vào cả hai đầu của liên kết ba benzyn có khả năng phản ứng cao. Khoảng một nửa sản phẩm là do sự tấn công của ion amiđua vào cacbon *meta*, và khoảng một nửa là do tấn công vào cacbon *para*.



Benzyn — *p*-Toluiđin

m-Toluiđin

Tóm lại, cơ chế aryn xảy ra khi halogenbenzen không được hoạt hóa cho sự thế nucleophin ở vòng thơm và trong những điều kiện cưỡng ép phải dùng bazơ mạnh. Sự tách hai giai đoạn tạo thành sản phẩm trung gian benzyn có khả năng phản ứng cao. Sự tấn công nucleophin, và sự proton hóa tiếp theo cho sản phẩm.

Để chứng minh cho cơ chế aryn ta có thể dẫn ra một số dữ kiện thực nghiệm :

a) Những aryl halogenua có hai nhóm thế ở vị trí *ortho* (tức là không còn hiđro để tách HX) như 2,6-dimetylclobenzen chẳng hạn, đều không tham gia phản ứng thế.

b) Trong phản ứng giữa *p*-bromtoluen và $NaNH_2$ - NH_3 nói đến ở trên, sản phẩm là hỗn hợp bằng nhau của *m*- và *p*-toluiđin. Điều đó chứng tỏ : $\ddot{N}H_2^-$ tấn công vào nguyên tử cacbon nối với brom và vào cả nguyên tử cacbon ở vị trí *ortho* đối với brom với xác suất bằng nhau.

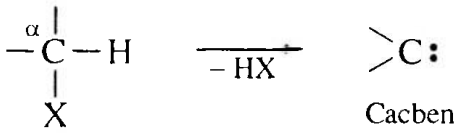
c) Benzyn cũng như các sản phẩm trung gian tương tự có thể được nhận biết nhờ các phương pháp vật lý hoặc dùng các phản ứng đặc biệt để "bẫy". Chẳng hạn khi tương tác hỗn hống lithi với 1-brom-3-flobenzen sẽ tạo thành chủ yếu biphenylen, nhưng nếu có mặt của các đienophin như xiclopenta-1,3-đien, furan hoặc antraxen, v.v... ; benzyn trung gian tạo thành sẽ tham gia phản ứng Đinxơ-Anđơ cùng với chúng cho các sản phẩm cộng tương ứng.

8.3.2 Phản ứng tách

Các phản ứng thế nucleophin ở nguyên tử cacbon no luôn luôn có kèm theo phản ứng tách. Do đó, ngoài phản ứng thế nucleophin vừa nói đến ở trên, các halogenankan còn được đặc trưng bởi phản ứng tách. Bởi vì trong quá trình phản ứng, hiđro và halogen được tách ra khỏi phân tử halogenankan nên phản ứng được gọi là đehiđrohalogen hóa.

Tùy thuộc vào vị trí tương đối của hai nguyên tử cacbon mà ở đó xảy ra sự tách đi hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử, người ta phân biệt ba kiểu phản ứng tách :

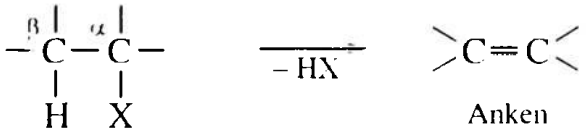
• Tách 1,1 hay còn gọi là tách α :



Thí dụ điclocacben được tạo thành từ clorofom :

$$H-CCl_3 + HO^- \underset{-H_2O}{\rightleftharpoons} {}^-CCl_3 \rightleftharpoons \underset{\text{Điclocacben}}{:CCl_2} + Cl^-$$

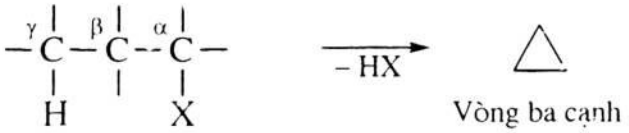
• Tách 1,2 hay tách β :



Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-Br + NaOH \xrightarrow[t^o]{C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + NaBr + H_2O$$

• Tách 1,3 hay tách γ :



Thí dụ :

$$\overset{\gamma}{Cl}CH_2\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2CN \xrightarrow[ete]{NaNH_2} \underset{(67\%)}{\triangle\!\!-CN} + NaCl + NH_3$$

Quan trọng và phổ biến hơn cả là những phản ứng tách β (thường gọi tắt là phản ứng tách) tạo thành liên kết π giữa hai nguyên tử cacbon.

$$Z-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-X \longrightarrow \underset{\text{Anken}}{>C=C<}$$

ở đây X có thể là Cl, Br, I, $\overset{+}{N}R_3$, OSO_2Br, v.v... ; Z thường là H hoặc Cl, Br.

Dưới đây là một số thí dụ :

– Đehiđrohalogen hóa (tách hiđro halogenua) các dẫn xuất halogen nhờ tác dụng của bazơ :

$$RCH_2-CH_2-Hal \xrightarrow{HO^-} RCH=CH_2 + HHal$$

– Đehiđrat hóa (tách nước) các ancol nhờ tác dụng của axit :

$$RCH_2-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} RCH=CH_2 + H_2O$$

– Nhiệt phân tetraankylamoni hiđroxit :

$$\left[RCH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3\right]OH^- \xrightarrow{t^o} RCH=CH_2 + H_2O + N(CH_3)_3$$

– Nhiệt phân các ankyl axetat và ankyl xantogenat :

$$RCH_2-CH_2-OCOCH_3 \xrightarrow{t^o} RCH=CH_2 + CH_3COOH$$

$$RCH_2-CH_2-OCSSR' \xrightarrow{t^o} RCH=CH_2 + COS + R'SH$$

– Tách brom từ dẫn xuất halogen nhờ anion I^- hoặc Zn, Mg :

$$RCHBr-CHBrR' \xrightarrow{I^-} IBr + RCH=CHR' + Br^-$$

Tùy theo phản ứng tách là đơn phân tử hay lưỡng phân tử mà ta dùng các kí hiệu E1 hoặc E2.

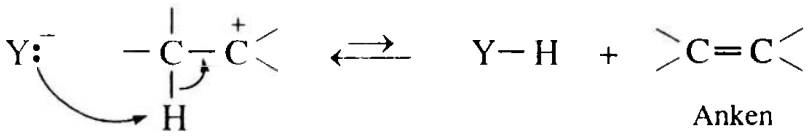
a) Cơ chế phản ứng

Trong quá trình của phản ứng E1 cũng như S_N1, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn ion hóa tạo thành cacbocation. Ở giai đoạn nhanh, bazơ lấy đi proton của nguyên tử cacbon liền kề với C^+. Các electron trước đây tạo liên kết cacbon-hiđro, nay tạo liên kết giữa hai nguyên tử cacbon. Dưới đây là cơ chế chung của phản ứng E1 :

Giai đoạn chậm :

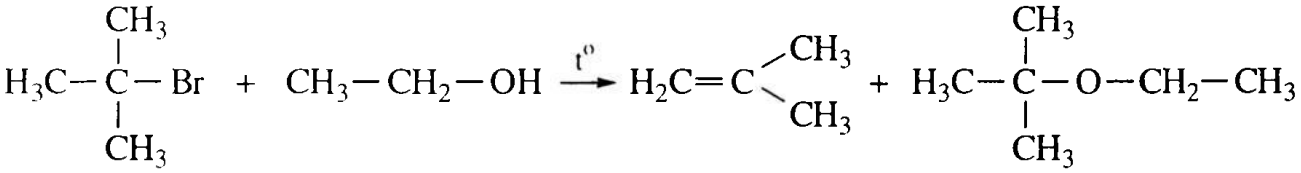
$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{H}{C}}- \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{C}< + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:^-$$

Giai đoạn nhanh :



Anken

Như vậy, cơ chế của phản ứng tách có liên quan rất chặt chẽ với cơ chế của phản ứng thế nucleophin và khi cacbocation được tạo thành, nó có thể bị thế hoặc tách để tạo ra hỗn hợp sản phẩm. Thí dụ :

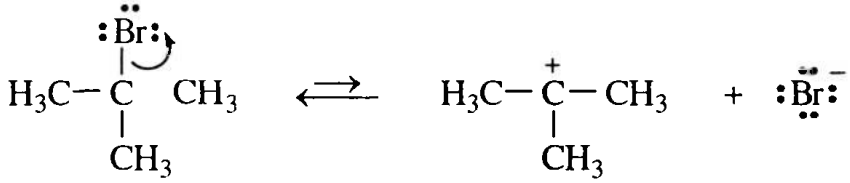


tert-Butyl bromua — Etanol — 2-Metylpropen (Sản phẩm E1) — Etyl *tert*-butyl ete (Sản phẩm S_N1)

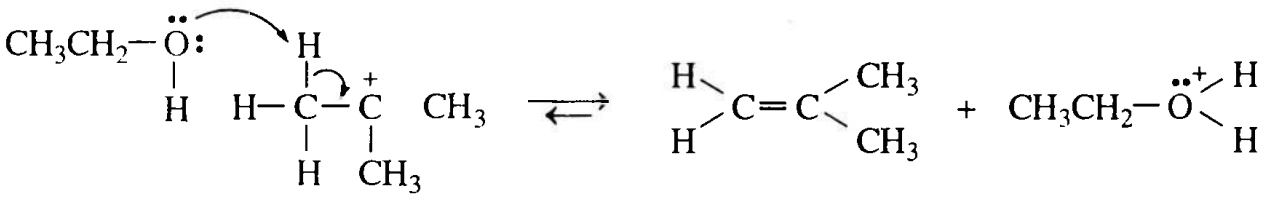
2-Metylpropen được tạo thành do kết quả của sự tách một nguyên tử hiđro và một nguyên tử halogen (phản ứng đehiđrohalogen hóa). Ở các điều kiện của phản ứng bậc một (vắng mặt bazơ mạnh), sự đehiđrohalogen hóa xảy ra theo cơ chế E1 : mới đầu ankyl halogenua ion hóa tạo cacbocation trung gian, rồi cation này tách đi một proton để chuyển thành anken. Còn sản phẩm thế được tạo thành là do có sự tấn công nucleophin lên cacbocation.

Ở đây etanol giữ vai trò một bazơ trong phản ứng tách và cũng là một tác nhân nucleophin trong phản ứng thế.

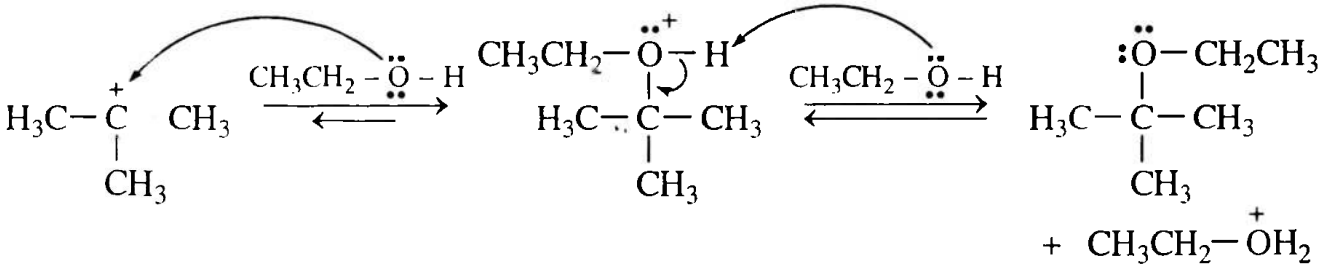
Giai đoạn chậm : Ion hóa tạo cacbocation



Giai đoạn nhanh : Tấn công bazơ bởi dung môi (E1)

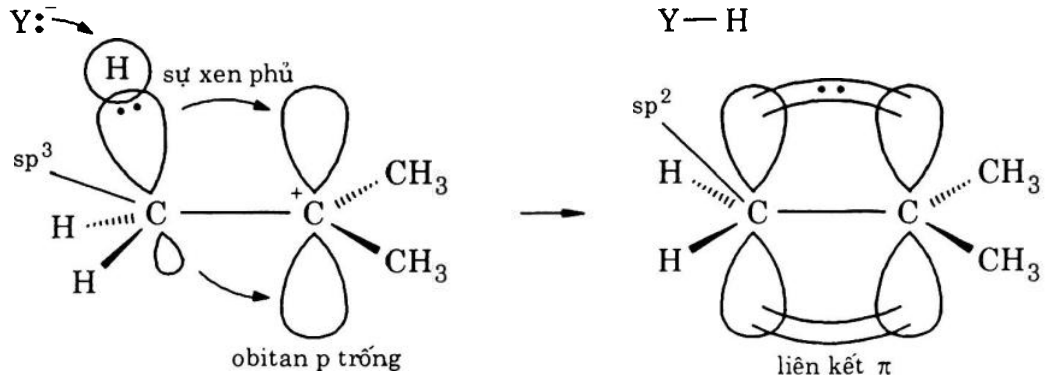


hay tấn công nucleophin bởi dung môi (S_N1)

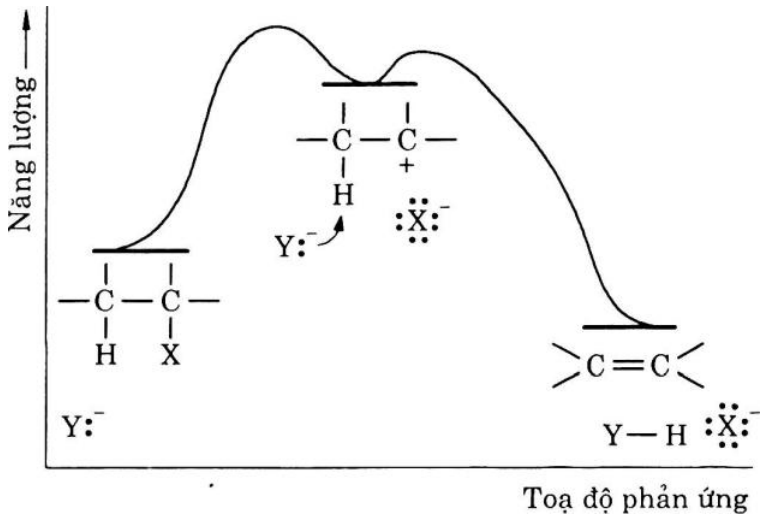


Ở các điều kiện lý tưởng, một trong các phản ứng bậc một vừa nêu trên cho một trong hai sản phẩm với hiệu suất cao.

Ở giai đoạn nhanh của cơ chế E1, nguyên tử cacbon liền kề với C^+ lai hóa trở lại sp^2 bởi vì bazơ tấn công proton và các electron chuyển thành liên kết π mới.



Phản ứng E1 có giản đồ năng lượng (x. hình 8.9) tương tự như phản ứng S_N1. Giai đoạn ion hóa thu nhiệt mạnh với trạng thái chuyển tiếp quyết định tốc độ phản ứng. Giai đoạn sau đeproton hóa bởi bazơ, nhanh và phát nhiệt.



Hình 8.9 Giản đồ năng lượng của phản ứng E1

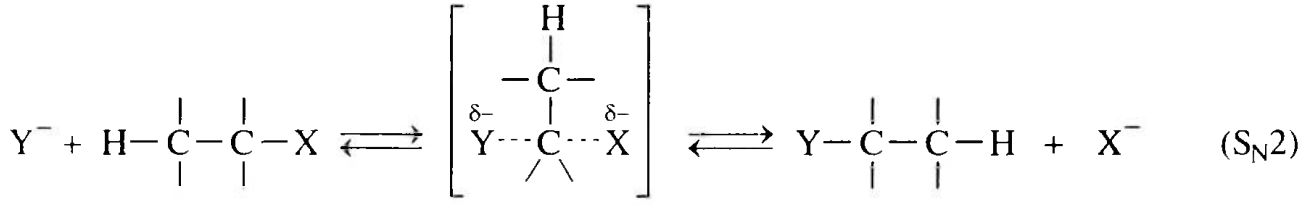
Tương tự như phản ứng S_N1, tốc độ của phản ứng E1 chỉ phụ thuộc nồng độ chất phản ứng

$$S_N1, E1: \quad \text{tốc độ} = k[R-X]$$

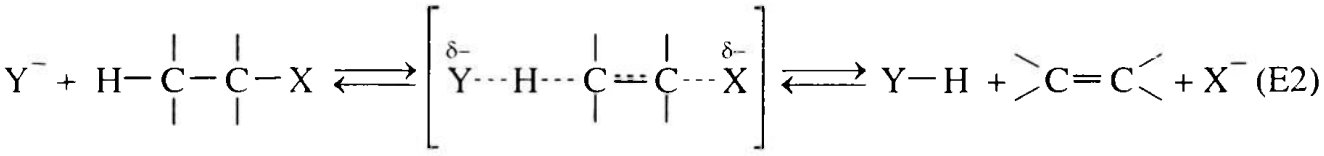
Cần chú ý rằng bản chất của X chỉ có ảnh hưởng đến sự tạo thành cacbocation, chứ không ảnh hưởng đến hướng của sự tạo thành olefin hay sản phẩm thế. Tương tự như vậy, tỉ lệ các sản phẩm thế và tách hầu như không phụ thuộc vào dung môi và đặc tính của Y^-. Do đó, đối với một cation nhất định lượng olefin tạo thành phải gần như không đổi.

Khác với phản ứng E1, khi tách E2 thì nồng độ của bazơ cần thiết để thực hiện phản ứng có ảnh hưởng đến giai đoạn quyết định tốc độ. Bazơ hoặc đẩy nhóm thế X ra để thực

hiện phản ứng S_N2 hoặc giành lấy proton ở cacbon β của chất phản ứng, đồng thời tách nhóm thế X để tạo thành olefin (phản ứng E2) :



Trạng thái chuyển tiếp

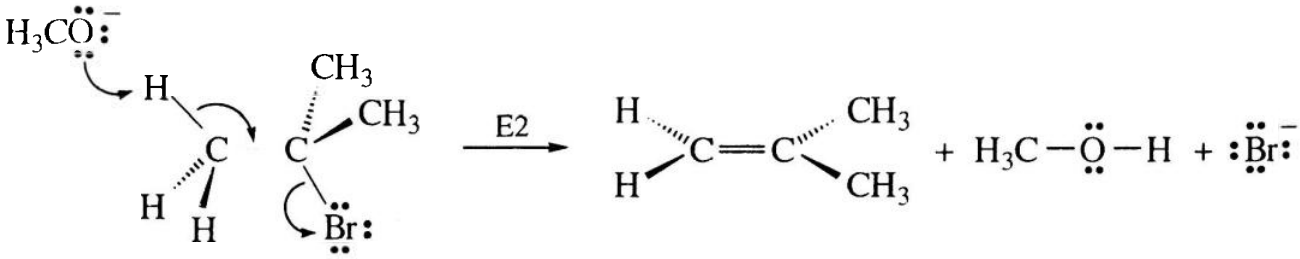


Trạng thái chuyển tiếp

Trong trường hợp lý tưởng, cả hai quá trình này tuân theo phương trình tốc độ phản ứng bậc hai

S_N2, E2 : tốc độ = k [R – X] [Y^-]

Dưới đây là một thí dụ về phản ứng tách E2 :

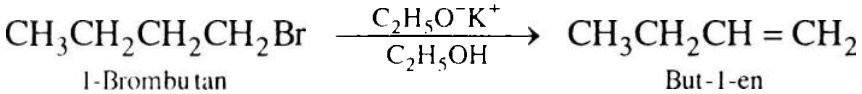


Phản ứng chạy theo tốc độ bậc hai, bởi vì ion metoxit là một bazơ mạnh và cũng là một tác nhân nucleophin mạnh. Nó tấn công ankyl halogenua nhanh hơn quá trình ion hóa tạo cacbocation và do đó không xảy ra phản ứng bậc một.

tert-Butyl bromua là một ankyl halogenua bậc ba, án ngữ không gian mạnh. Do đó, phản ứng không chạy theo cơ chế S_N2 mà theo cơ chế E2 tạo ra sản phẩm 2-metylpropen. Trong phản ứng này, ion metoxit phản ứng như một bazơ (thay vì tác nhân nucleophin), tấn công vào phía sau của nguyên tử cacbon bị án ngữ không gian, tách đi một proton của một trong các nhóm metyl. Đây là phản ứng một giai đoạn. Tốc độ của sự tách này tỉ lệ với nồng độ của cả ankyl halogenua và bazơ và như vậy phản ứng tuân theo phương trình tốc độ bậc hai.

b) Hướng của phản ứng tách

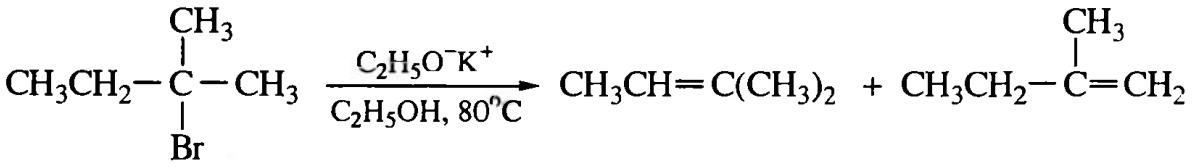
Đối với các dẫn xuất bậc một, chỉ có một loại nguyên tử hiđro β, phản ứng tách chỉ cho ank-1-en là sản phẩm duy nhất, trừ trường hợp có sự chuyển vị nội phân. Thí dụ :



1-Brombutan — But-1-en

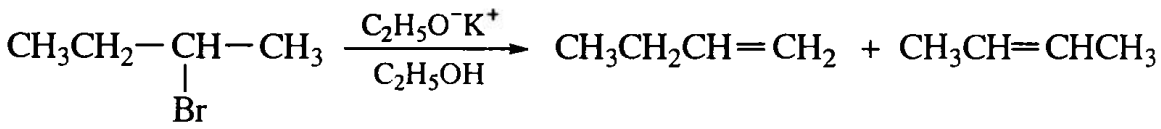
Trong khi đó các dẫn xuất bậc hai và bậc ba, do có nhiều loại hiđro β có thể tham gia phản ứng tách theo hai hoặc ba hướng khác nhau, tạo ra hai hoặc ba anken đồng phân của nhau. Một trong những sản phẩm đó sẽ chiếm ưu thế hơn. Dưới đây là những quy tắc cho phép tiên đoán hướng và sản phẩm chính của phản ứng tách :

b_1) Trong các phản ứng theo cơ chế E1, nhóm X bị tách đi cùng với nguyên tử hiđro β ở cacbon có bậc tương đối cao hơn và tạo ra anken có nhiều nhóm thế hơn ở nối đôi (quy tắc Zaixep). Thí dụ :



2-Brom-2-metylbutan — 2-Metylbut-2-en (70%) — 2-Metylbut-1-en (30%)

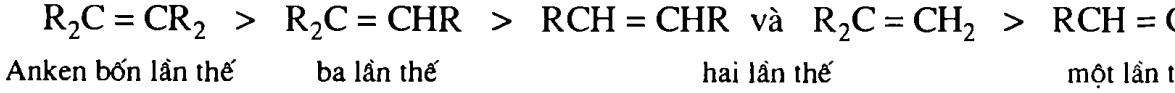
b_2) Trường hợp nhóm thế không mang điện tích như Cl, Br, I... và không có sự án ngữ không gian thì phản ứng E2 cũng chạy theo hướng như phản ứng E1 và X bị tách cùng với nguyên tử hiđro β ở cacbon có bậc tương đối cao hơn (quy tắc Zaixep). Thí dụ :



2-Brombutan — But-1-en (19%) — But-2-en (81%)

Sản phẩm thứ nhất có một nhóm thế ở nối đôi và có công thức chung R – CH = CH_2. Sản phẩm thứ hai có hai nhóm thế ở nối đôi với công thức chung R – CH = CH – R (hay $R_2C = CH_2$). Trong phần lớn các phản ứng tách E1 và E2 mà có khả năng có nhiều sản phẩm thì sẽ ưu tiên tạo thành sản phẩm có nhiều nhóm thế ở nối đôi nhất. Quy tắc chung này được gọi là **quy tắc Zaixep** với nội dung như sau :

Trong các phản ứng tách thường ưu tiên tạo thành các anken được thế nhiều nhất



Anken bốn lần thế — ba lần thế — hai lần thế — một lần thế

Quy tắc Zaixep không áp dụng được trong trường hợp nhóm X có thể tích lớn, không thuận lợi về mặt không gian như $\overset{+}{N}R_3$, $\overset{+}{S}R_2$, OSO_2Ar... Khi đó phản ứng tách E2 xảy ra theo hướng ngược với quy tắc Zaixep, nghĩa là X bị tách cùng với nguyên tử hiđro β ở cacbon có bậc tương đối thấp hơn (quy tắc Hopman, 1851). Về quy tắc Hopman xem tập 2, chương 13.

Ta có thể giải thích quy tắc Zaixep dựa trên cơ sở phân tích ảnh hưởng của các nhóm thế ankyl đến độ ổn định của trạng thái chuyển tiếp và xét độ bền nhiệt động của các anken tạo thành (năng lượng hiđro hóa ở but-2-en là 28,57 kcal/mol và ở but-1-en là 30,34 kcal/mol), anken nghèo năng lượng hơn sẽ bền hơn.

Khả năng tham gia phản ứng E2 của các ankyl halogenua được xếp theo thứ tự sau :

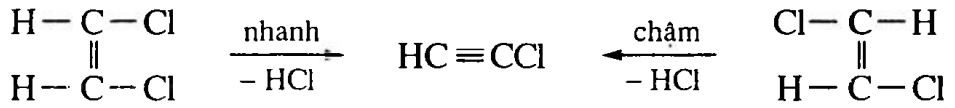
Bậc ba > bậc hai > bậc một

Thứ tự về khả năng phản ứng phản ánh thứ tự bền vững của các anken mang nhiều nhóm thế ở nối đôi. Sự tách ở một dẫn xuất halogen bậc ba sẽ cho anken được thế nhiều hơn sự tách ở một dẫn xuất halogen bậc hai và bậc một. Sự bền vững của các sản phẩm anken được phản ánh trong trạng thái chuyển tiếp có năng lượng hoạt động hóa thấp hơn và tốc độ cao hơn đối với phản ứng tách các ankyl halogenua tạo ra các anken được thế nhiều nhóm ankyl.

c) Hóa lập thể của các phản ứng tách E2

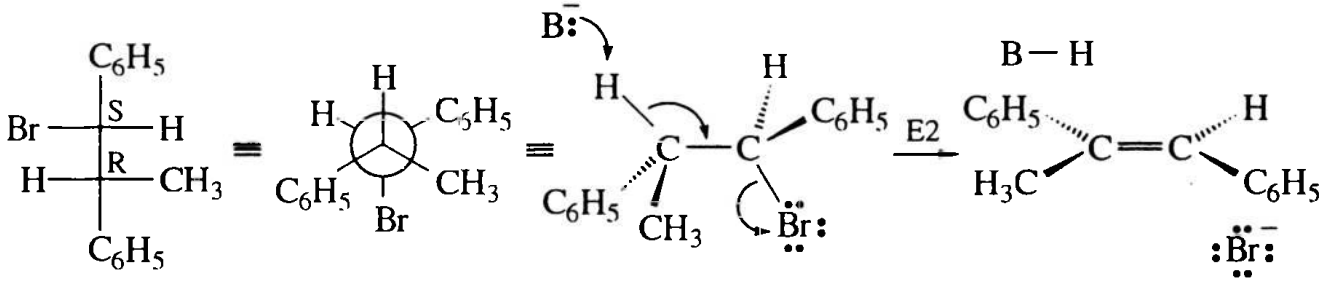
Các phản ứng tách E2 chạy theo hướng rất đặc thù về mặt lập thể. Tính chất này được thể hiện ở các phản ứng của các hợp chất mạch hở cũng như vòng no, trong đó những nhóm thế được phân bố khác nhau trong không gian. Rất nhiều tài liệu thực nghiệm đã chứng tỏ là sự tách *trans* xảy ra dễ hơn sự tách *cis*.

Thí dụ khi tách HCl từ *cis*-1,2-đicloetilen trong dung dịch kiềm etanol, tốc độ tách lớn gấp 20 lần so với phản ứng tách của *trans*-1,2-đicloetilen.

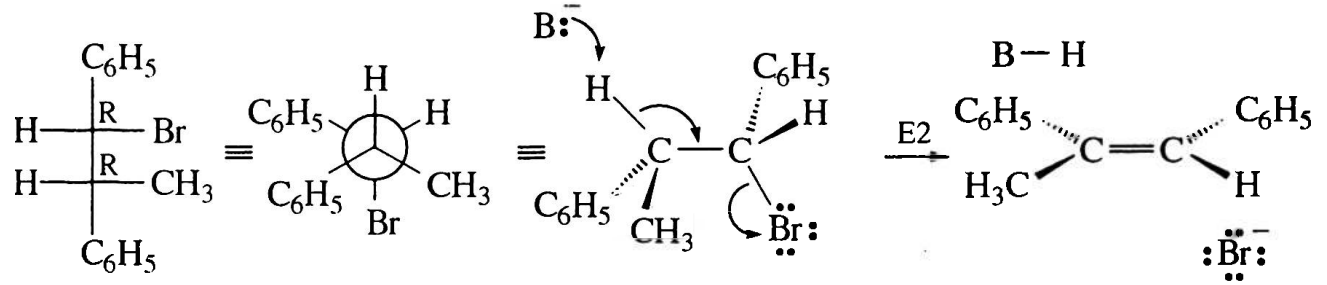


cis-1,2-Đicloetilen — *trans*-1,2-Đicloetilen

Đáng chú ý là phản ứng tách ở các đồng phân lập thể không đối quang. Thí dụ khi đehiđro hóa 1-brom-1,2-điphenylpropan bằng kiềm, dạng *threo* chỉ cho sản phẩm là một anken có cấu hình *trans* còn dạng *erythro* cho sản phẩm là *cis*-anken :



Dạng *threo* (một đối quang) — *trans*



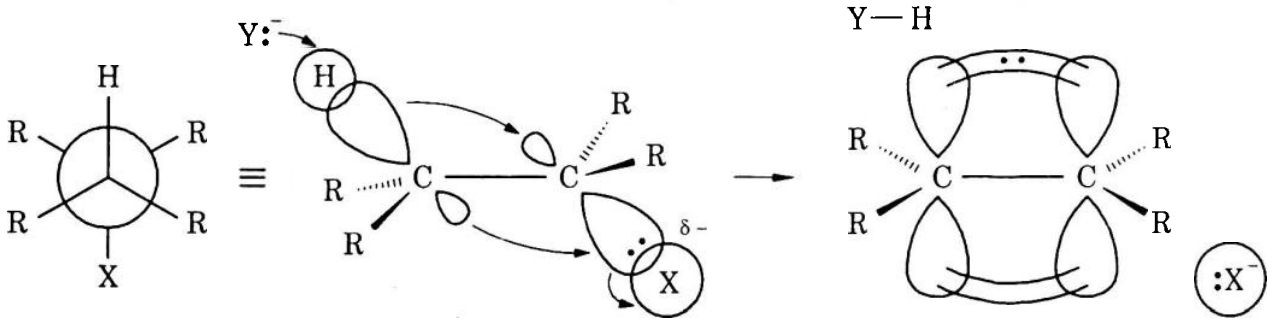
Dạng *erythro* (một đối quang) — *cis*

Qua hai thí dụ trên ta thấy rõ ràng rằng phản ứng E2 xảy ra dễ dàng khi nguyên tử hiđro và nhóm bị tách X có sự phân bố *trans* (hay *anti*) và bốn trung tâm tham gia phản ứng (ở đây là H – C – C – X) nằm trong một mặt phẳng.

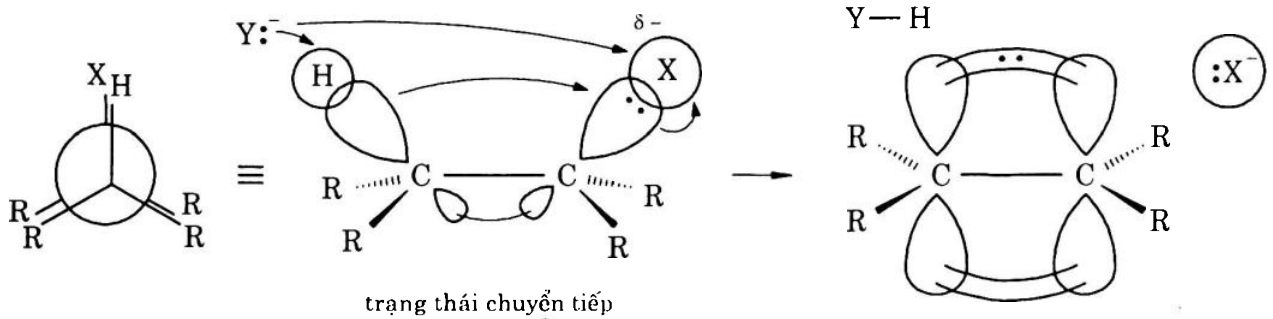
Phản ứng E2 xảy ra theo kiểu *trans* vì các nguyên nhân sau :

– Sự tạo thành các obitan π mới sẽ thuận lợi hơn nếu phản ứng tách xảy ra theo kiểu *trans*. Bởi vì trong trạng thái chuyển tiếp, các electron vốn là của liên kết C – H phải bắt đầu xen phủ với obitan trống của nhóm tách đi. Sự tạo thành liên kết π mới đòi hỏi hai obitan sp^3 này phải song song để sự xen phủ π là cực đại.

– Hình 8.10 dẫn ra hai cấu dạng mà ở đó bốn trung tâm tham gia phản ứng nằm trong một mặt phẳng. Khi đó, hiđro và halogen ở vị trí *anti* với nhau ($\varphi = 180^o$), các obitan của chúng là thẳng hàng và ta có cấu dạng ***anti*-đồng phẳng**. Còn khi hiđro và halogen che khuất nhau ($\varphi = 0^o$), các obitan của chúng vẫn thẳng hàng nhưng trong trường hợp này ta có cấu dạng ***syn*-đồng phẳng**. Trong phản ứng E2, với sự phân bố *anti*-đồng phẳng có cấu dạng đối và bazơ tấn công Y^- ở xa nhóm bị tách. Do đó, ở trạng thái chuyển tiếp này thường ứng với năng lượng thấp hơn ở phản ứng tách *syn*-đồng phẳng.



trạng thái chuyển tiếp
anti-đồng phẳng
(cấu dạng đối - năng lượng thấp)



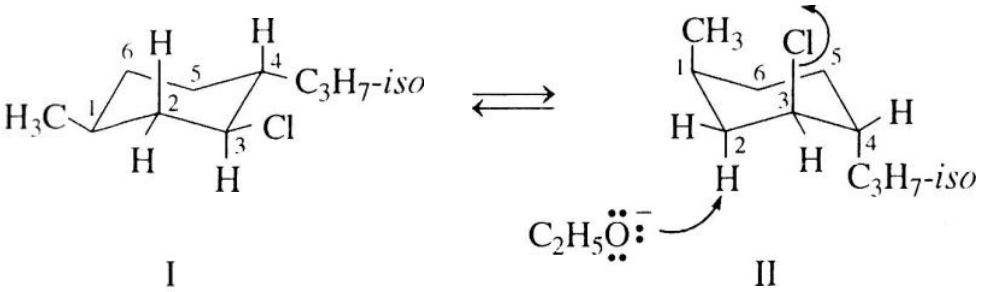
trạng thái chuyển tiếp
syn-đồng phẳng
(cấu dạng che khuất - năng lượng cao)

Hình 8.10 Các trạng thái chuyển tiếp của phản ứng E2. Các obitan của nguyên tử hiđro và nguyên tử halogen phải thẳng hàng để chúng có thể bắt đầu tạo thành liên kết π ở trạng thái chuyển tiếp

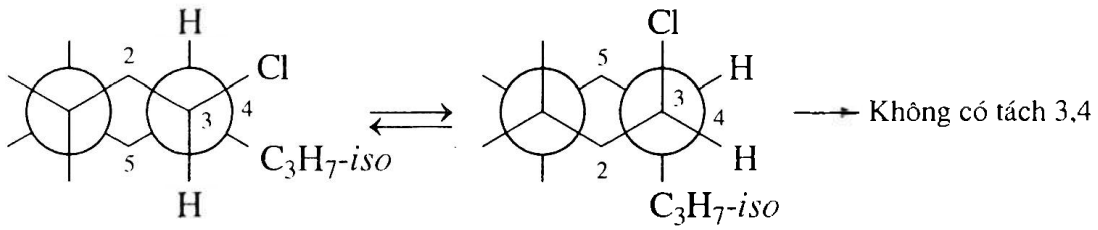
Trong trạng thái chuyển tiếp *syn*-đồng phẳng của phản ứng E2 với cấu dạng che khuất, thường ứng với năng lượng cao do có sự tương tác che khuất của bazơ tấn công và nhóm tách đi, mà như ta đã biết, nhóm bị tách đi thường cồng kềnh và mang điện tích âm.

Quy tắc chung về phản ứng E2 là như sau : *Sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi bốn trung tâm tham gia phản ứng nằm trong một mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí trans (hay anti) đối với nhau.*

Ảnh hưởng của cấu hình và cấu dạng đến phản ứng E2 cũng biểu hiện rất rõ ở hệ vòng xiclohexan. Trong trường hợp phản ứng tách của menthyl clorua và neomenthyl clorua, tuỳ theo cấu tạo lập thể của chất đầu mà ta có được menth-2-en hay menth-3-en. Menthyl clorua tồn tại ở hai cấu dạng ghế (I) và (II).

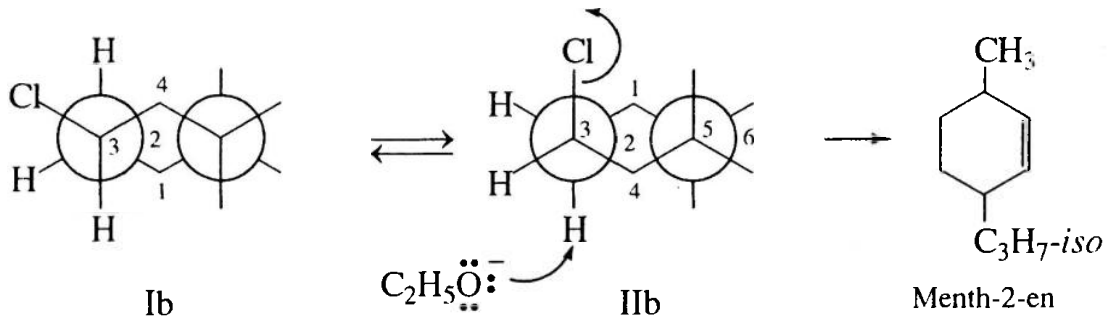


I II



Ia IIa

Nhìn theo hướng $C_3 \longrightarrow C_4$



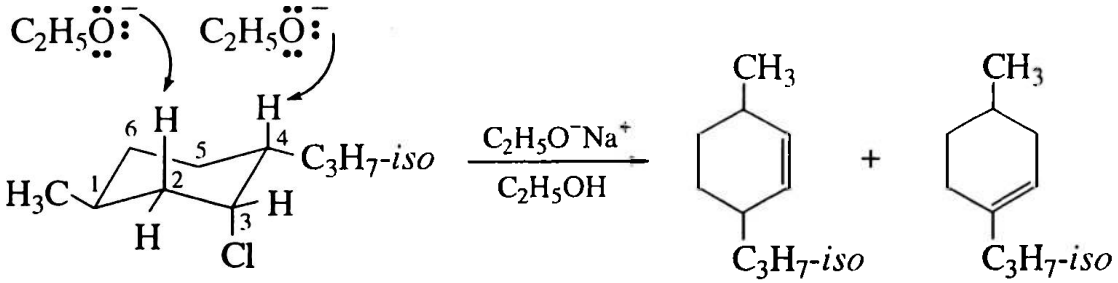
Ib IIb Menth-2-en (100%)

Nhìn theo hướng $C_3 \longrightarrow C_2$

Nếu ta biểu diễn các cấu dạng (I) và (II) bằng công thức chiếu Niumen và nhìn theo hướng $C_3 \rightarrow C_4$ thì đối với dạng (Ia) cũng như với dạng (IIa) không thể có điều kiện để tách Cl và H từ vị trí *trans* đối với nhau. Do đó không thể tạo thành menth-3-en.

Trái lại, nếu ta quan sát cấu dạng theo hướng $C_3 \rightarrow C_2$ (Ib, IIb) thì ta thấy menthyl clorua có thể bị tách HCl từ dạng IIb, bởi vì ở đây có sự phân bố ***trans-diaxial***. Thực vậy, menthyl clorua dưới tác dụng của natri etylat cho chủ yếu là menth-2-en.

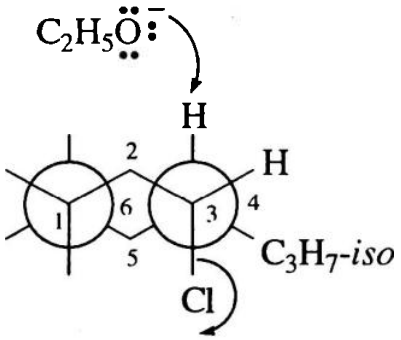
Đối với neomenthyl clorua, cấu dạng bền là III, nguyên tử clo có thể bị tách cùng với nguyên tử hiđro ở C_2 hoặc C_4 tạo ra hỗn hợp hai anken, trong đó menth-3-en chiếm tỷ lệ cao hơn (theo quy tắc Zaixep, x. mục 8.3.2b) và phản ứng thoả mãn với quy tắc tách ***trans*-diaxial**



III

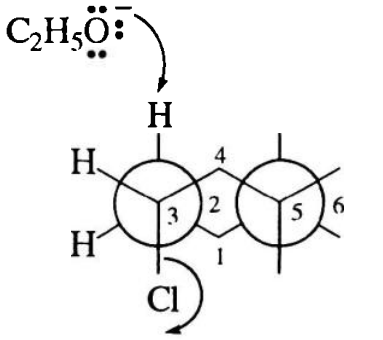
Menth-2-en (22%)

Menth-3-en (78%)



IIIa

Nhìn theo hướng $C_3 \longrightarrow C_4$



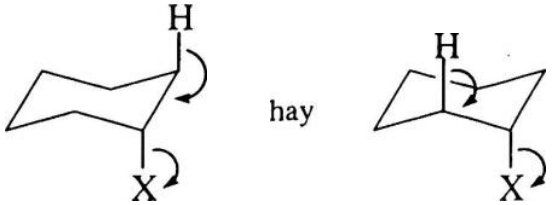
IIIb

Nhìn theo hướng $C_3 \longrightarrow C_2$

Trên cơ sở các kết quả quan sát được trong các phản ứng tách ở hệ vòng no, Bactơn[*)] đã phát biểu quy tắc bốn trung tâm cho các hệ vòng như sau :

"*Phản ứng tách lưỡng phân tử ở các hệ vòng no chỉ tiến hành dễ dàng khi mà cả hai nhóm thế bị tách ở cấu dạng axial-trans. Các hợp chất trans với vị trí equatorial của cả hai nhóm thế thì không thể đi vào phản ứng tách lưỡng phân tử được. Các hợp chất cis (một nhóm thế axial, một nhóm thế equatorial) trong những điều kiện của phản ứng tách hoặc xảy ra chậm hoặc là không xảy ra*"

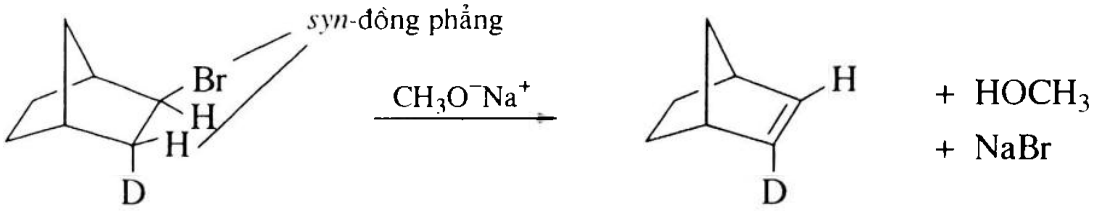
Quy tắc Bactơn có thể được biểu diễn một cách đơn giản nếu vẽ hướng dịch chuyển electron khi xảy ra tách ở hệ vòng xiclohexan (bốn trung tâm tham gia phản ứng nằm trong một mặt phẳng) :



Tuy vậy, trong phản ứng E2, sự ưu tiên tách theo kiểu ***trans-điaxial*** vẫn có ngoại lệ. Thí dụ, những phân tử bị giữ chặt ở cấu dạng che khuất (hay gần như che khuất), với nguyên tử hiđro và nhóm bị tách ở cấu dạng *syn*-đồng phẳng ; có thể bị tách E2 theo cơ chế *syn*-đồng phẳng. Ở phản ứng dẫn ra dưới đây, chỉ nguyên tử hiđro bị tách đi, vì nó ở vào vị

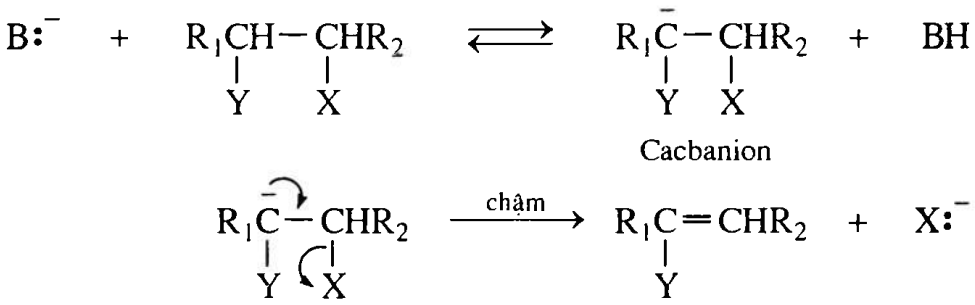
*) *Bactơn D. (Derek H.R. Barton ; 1918-1998), nhà hóa học hữu cơ Vương quốc Anh, nghiên cứu trong lĩnh vực phân tích cấu dạng các hợp chất hữu cơ. Giải thưởng Noben hóa học (năm 1969, cùng với nhà hóa học Na Uy Haxen).*

trí *syn*-đồng phẳng với nguyên tử brom. Cũng cần nhắc lại rằng, phản ứng tách *syn*-đồng phẳng là rất hiếm, còn phản ứng tách *anti*-đồng phẳng phổ biến hơn nhiều.



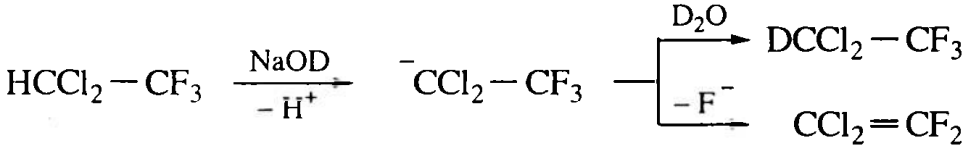
d) Cơ chế phản ứng tách E1cb

Tương tự cơ chế E1, cơ chế E1cb gồm hai giai đoạn, nhưng theo thứ tự ngược lại : mới đầu hiđro bị tách bởi bazơ tạo sản phẩm trung gian cacbanion, sau đó X mới tách ra tạo thành sản phẩm không no :

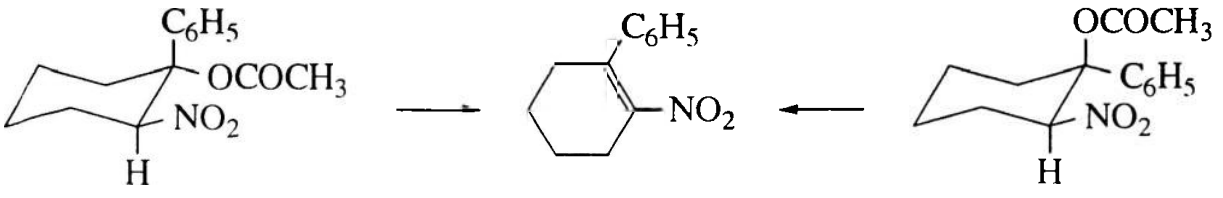


Quá trình hai giai đoạn trên được gọi là cơ chế E1cb hay cơ chế cacbanion. Cơ chế E1cb được mô tả bởi phương trình động học bậc hai với $v = k[R_1CHY - CHXR_2]\,[B^-]$. Tuy vậy, phản ứng là đơn phân tử, bởi vì ở giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng chỉ có một tiểu phân tham gia.

Sự xuất hiện cacbanion như một sản phẩm trung gian được xác minh bằng phản ứng trao đổi đồng vị giữa 1,1-điclo-2,2,2-trifloetan với D_2O. Tốc độ trao đổi đồng vị lớn hơn tốc độ tách :

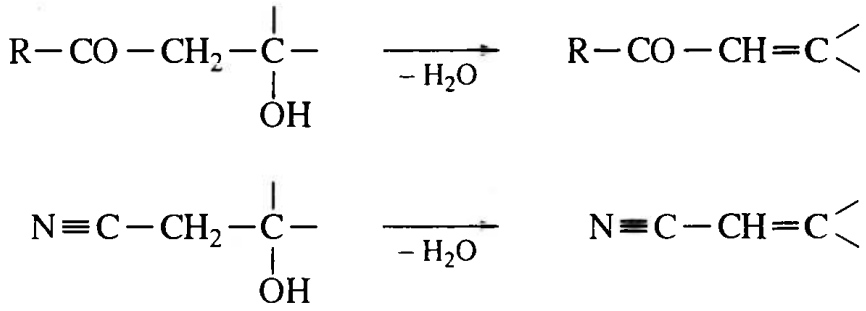


Mặt khác, khảo sát sự tách CH_3COOH từ 2-phenyl-2-axetoxi-1-nitroxiclohexan người ta thấy đồng phân I phản ứng nhanh hơn đồng phân II tới bốn lần (nếu theo cơ chế E2 thì II dễ bị tách hơn I) và thông số ρ về ảnh hưởng của nhóm thế ở gốc phenyl trong phương trình Hammet có giá trị dương, điều đó phù hợp với cơ chế cacbanion.



(I) (II)

Cần chú ý rằng cơ chế E1cb chỉ xảy ra dễ dàng khi X kém hoạt động, nhất là khi nguyên tử β-hiđro linh động và cacbanion sinh ra được ổn định nhờ ảnh hưởng của những nhóm hút electron mạnh. Đó là trường hợp các phản ứng đehiđrat hóa β-hiđroxiketon và β-hiđroxinitrin, v.v...

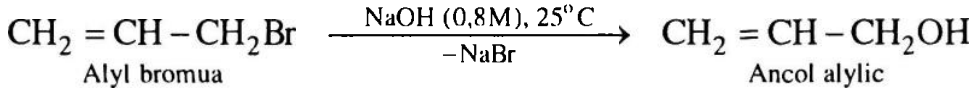


Các cơ chế E1, E2, E1cb có nhiều nét tương tự nhau hơn là khác biệt. Trong mỗi cơ chế đều có nhóm X bị tách cùng với cặp electron liên kết, còn nhóm khác (thường là hiđro) bị tách dưới dạng cation. Vậy thì sự khác biệt chủ yếu là ở bậc của phản ứng.

Muốn xác định một phản ứng thuộc vào loại E1, E2 hoặc E1cb, người ta dùng phương pháp khảo sát hiệu ứng đồng vị (x. thêm mục 1.7.5e).

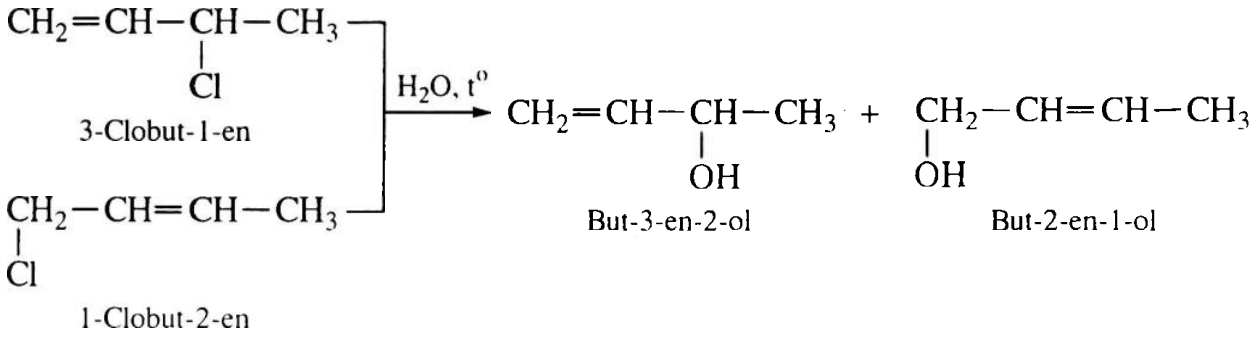
8.3.3 Khả năng phản ứng của các alyl và benzyl halogenua

Các alyl và benzyl halogenua tham gia phản ứng thế nucleophin đặc biệt dễ dàng. Chẳng hạn như sự thủy phân alyl và benzyl halogenua xảy ra khi đun sôi với nước, còn khi thay thế nước (một chất nucleophin yếu) bằng dung dịch natri hiđroxit trong nước (chất nucleophin mạnh hơn), phản ứng xảy ra ngay ở nhiệt độ phòng.



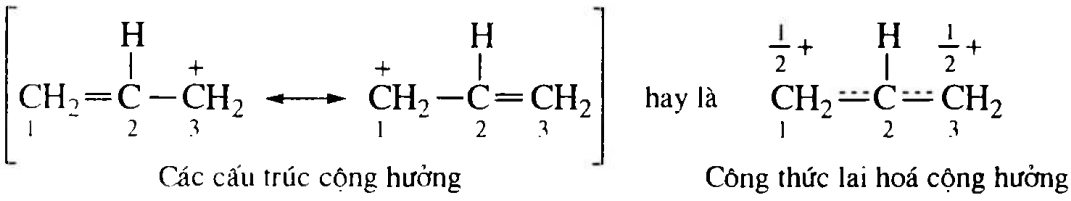
Alyl bromua — Ancol alylic

Phản ứng thuỷ phân 3-clobut-1-en và 1-clobut-2-en xảy ra với cùng một tốc độ, mặc dù hợp chất đầu là dẫn xuất halogen bậc hai, còn hợp chất sau là bậc một.



3-Clobut-1-en; 1-Clobut-2-en; But-3-en-2-ol; But-2-en-1-ol

Các dữ kiện thực nghiệm cho thấy phản ứng chạy theo cơ chế nucleophin đơn phân tử S_N1, mỗi chất phản ứng ở giai đoạn phân ly đều tạo thành cation kiểu alyl. Cacbocation alyl được bền hóa do có sự liên hợp của obitan p trống với liên kết π liền kề và giải tỏa điện tích theo hệ liên hợp. Đối với mỗi một chất phản ứng ban đầu, cacbocation kiểu alyl có thể được biểu diễn bằng các cấu trúc cộng hưởng.



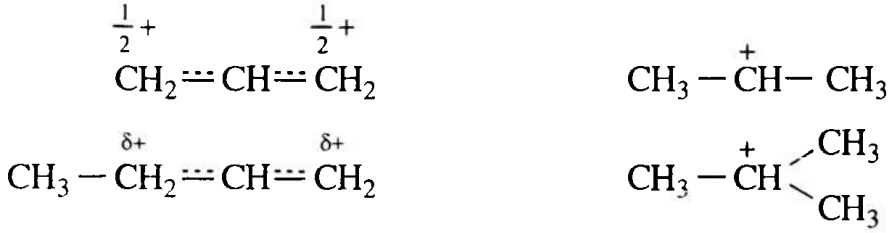
Các cấu trúc cộng hưởng

hay là

Công thức lai hoá cộng hưởng

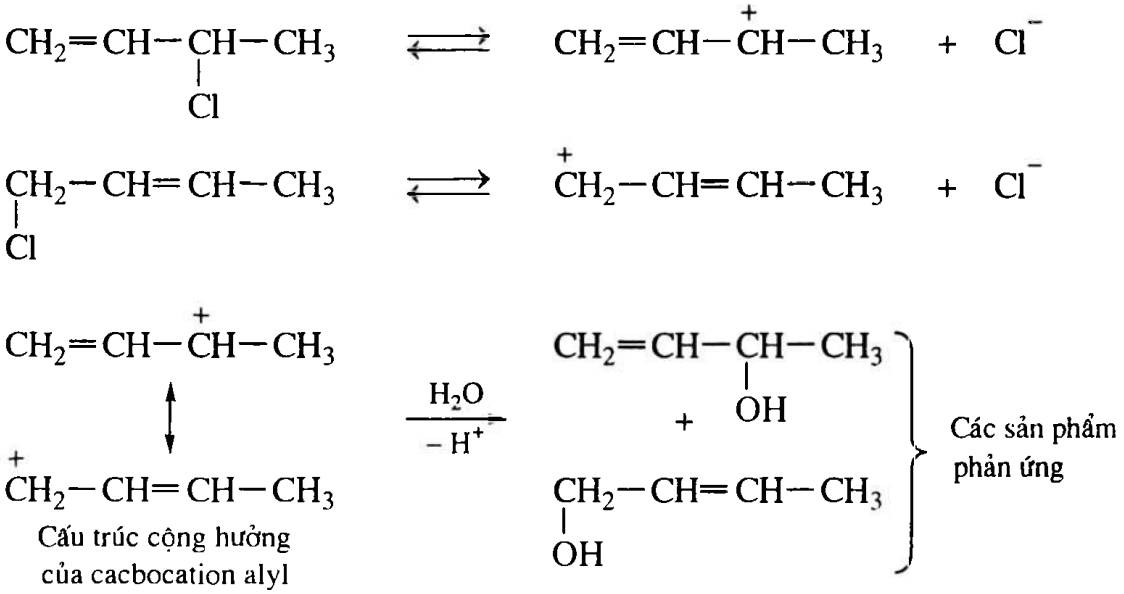
Nhờ có sự ổn định của cấu trúc cộng hưởng, cation alyl (C bậc 1) ổn định tương tự cation isopropyl (C bậc 2). Các cation alyl thế có ít nhất một C bậc 2 mang một phần điện tích dương, chúng ổn định tương tự cacbocation bậc ba như là cation *tert*-butyl. Độ ổn định của cacbocation được xếp theo thứ tự sau :

$H_3\overset{+}{C}$ (C bậc 0) < C bậc 1 < alyl (C bậc 2) < alyl thế (C bậc 3)



Sự tương tác của cation alyl với tác nhân nucleophin (nước) ở giai đoạn hai dẫn tới sự tạo thành hỗn hợp hai ancol.

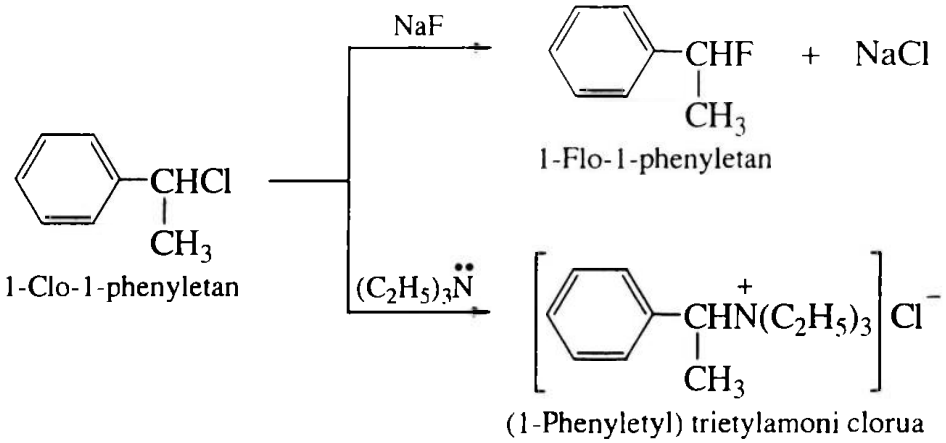
Khả năng phản ứng cao của các alyl halogenua trong phản ứng thế nucleophin là do tính bền của các cation alyl trung gian, làm giảm năng lượng hoạt hóa cần thiết cho sự tạo thành cacbocation.

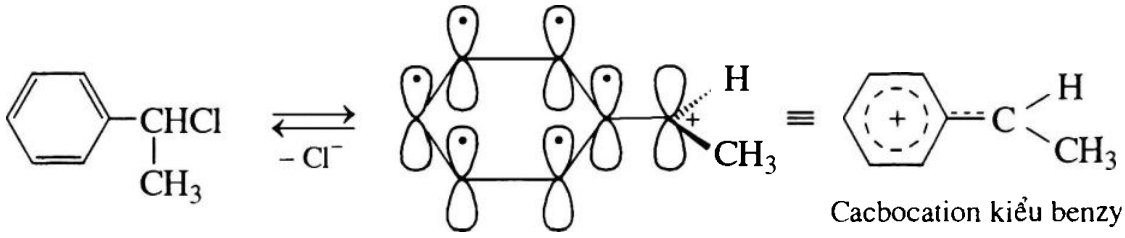


Cấu trúc cộng hưởng của cacbocation alyl

Các sản phẩm phản ứng

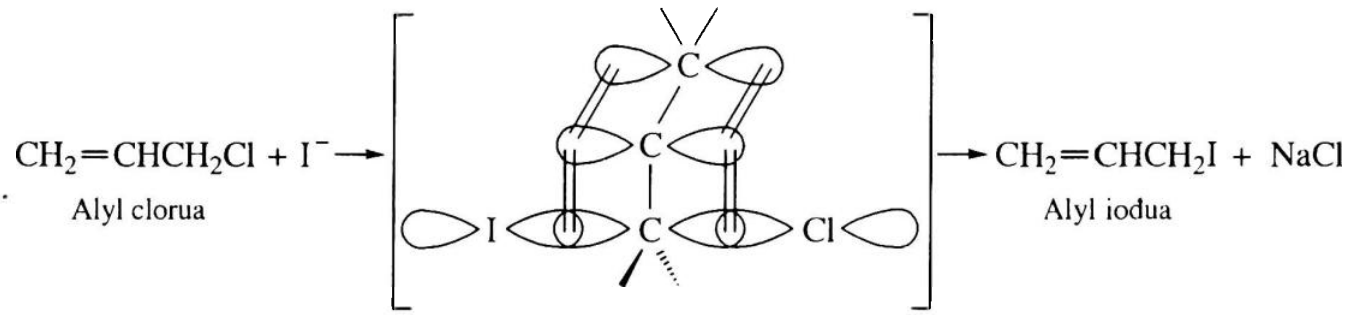
Tương tự như vậy, các benzyl halogenua cũng có khuynh hướng đi theo phản ứng thế nucleophin đơn phân tử. Điều này được khẳng định khi tương tác 1-phenyl-1-cloetan với các tác nhân nucleophin là ion florua và trietylamin. Mặc dù trong các phản ứng này có sự tham gia của các tác nhân có lực nucleophin khác nhau, cả hai phản ứng xảy ra gần như một tốc độ, do cùng tạo thành một cacbocation trung gian kiểu benzyl.





Trong nhiều trường hợp, xét về mặt động học và hóa học lập thể, các phản ứng của benzyl halogenua chạy theo cơ chế thế nucleophin đơn phân tử. Tốc độ phản ứng thủy phân 1-phenyl-1-cloetan trong axeton-nước chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng, không phụ thuộc vào nồng độ của nước.

Trong những điều kiện nhất định (nồng độ cao của tác nhân nucleophin, môi trường ít phân cực, ion hóa yếu), phản ứng thế nucleophin ở dãy alyl và benzyl halogenua có thể chạy theo cơ chế S_N2 và trong trường hợp này sự thế dễ hơn ở các ankyl halogenua. Thí dụ, alyl clorua trong phản ứng với ion iođua trong axeton, tốc độ phản ứng gấp 33 lần etyl clorua, gấp 93 lần benzyl clorua. Ở đây, tốc độ phản ứng tăng là do sự ổn định của trạng thái chuyển tiếp, nhờ có sự liên hợp của obitan p xuất hiện ở nguyên tử cacbon trung tâm trong trạng thái chuyển tiếp với obitan π của liên kết đôi.



Sự xen phủ của các obitan
làm ổn định trạng thái chuyển tiếp

8.3.4 Khả năng phản ứng của vinyl và aryl halogenua

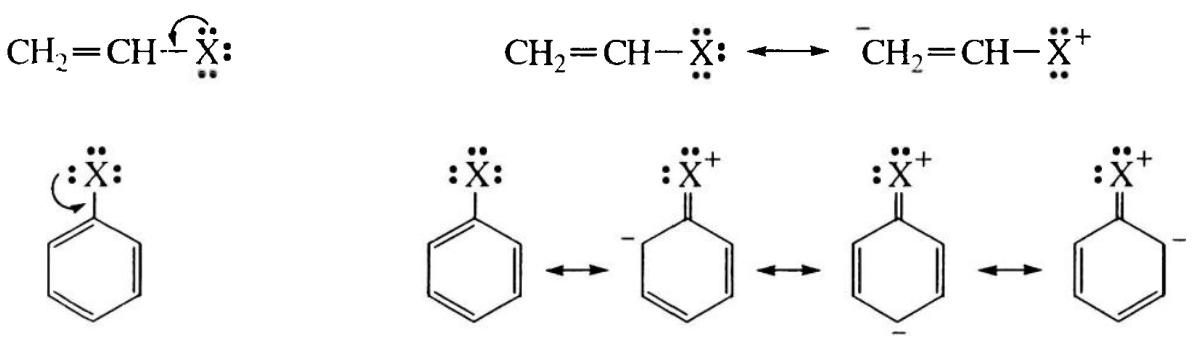
Trong các hợp chất này, halogen nối trực tiếp với nguyên tử cacbon của nối đôi hoặc của vòng benzen. Khác với alyl và benzyl halogenua, các vinyl và aryl halogenua có khả

năng phản ứng kém trong các phản ứng thế và tách nucleophin thông thường. Chẳng hạn, khi đun nóng vinyl clorua hoặc vinyl bromua cũng như clobenzen hoặc với bạc nitrat trong etanol trong thời gian vài ngày cũng không thể tìm thấy vết bạc clorua hoặc bạc bromua, trong khi đó thực hiện phản ứng với alyl, benzyl và các dẫn xuất halogen bậc ba lại xảy ra ngay tức thì, còn đối với dẫn xuất halogen bậc một và bậc hai phản ứng xảy ra sau vài phút.

Vinyl halogenua khi tác dụng với tác nhân nucleophin thông thường, không thể chuyển thành ancol, ete, nitrin tương ứng. Trong phản ứng tách dưới tác dụng của dung dịch natri hiđroxit trong etanol, vinyl clorua chuyển hóa rất chậm để chuyển thành một lượng nhỏ axetilen. Việc thuỷ phân clobenzen chỉ có thể được thực hiện ở trên 300°C và áp suất cao :

$$\underset{\text{Clobenzen}}{C_6H_5Cl} \xrightarrow[350^\circ C,\ 300\ atm]{10-15\%\ NaOH} \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH}$$

Tính trơ về hóa học của các vinyl và aryl halogenua là do cấu tạo phân tử của chúng. Cặp electron không chia của nguyên tử halogen tham gia vào sự liên hợp p, π với liên kết đôi hoặc hệ electron π của vòng thơm. Sự giải toả các electron n của dị nguyên tử có thể được minh họa bằng các cấu trúc cộng hưởng. Cấu trúc thực của phân tử là các cấu trúc lai hóa cộng hưởng. Vì vậy liên kết cacbon-halogen ngắn lại, chặt hơn, khó bị đứt dị ly trong phản ứng hóa học



Cấu tạo mô tả ở trên của vinyl và aryl halogenua đã được xác nhận nhờ tính chất vật lý được dẫn ra trong bảng 8.10. Các số liệu trên bảng cho thấy liên kết cacbon-cacbon trong vinyl và aryl halogenua thì ngắn hơn và bền hơn trong các ankyl halogenua. Momen lưỡng cực của vinyl và aryl halogenua bé hơn nhiều ở các halogenankan.

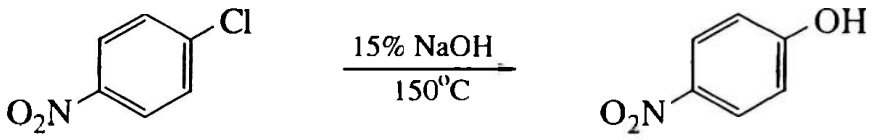
Các aryl halogenua không phản ứng với tác nhân nucleophin theo cơ chế S_N2 cũng như cơ chế S_N1. Trong trường hợp thế S_N2, vòng thơm cản trở sự tấn công từ phía sau để đạt được trạng thái chuyển tiếp của phản ứng S_N2. Còn khi phản ứng chạy theo cơ chế S_N1, phải tạo thành sản phẩm trung gian, và trong trường hợp này sản phẩm trung gian là cation phenyl không bền. Ở cation phenyl, obitan lai hóa sp^2 là trống, phân bố trong mặt phẳng

thẳng góc với các obitan p của vòng, do đó nó không giải toả được điện tích dương với sự tham gia của hệ electron π của vòng.

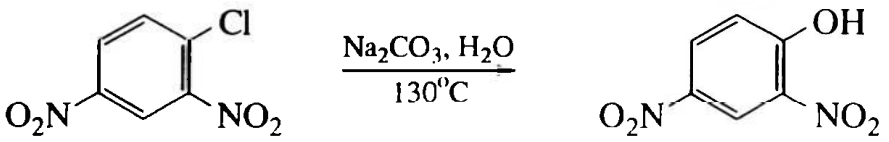
Bảng 8.10 Độ dài liên kết C – Hal và momen lưỡng cực của một số dẫn xuất clo và dẫn xuất brom

Hợp chất	Công thức	Độ dài liên kết, nm	Momen lưỡng cực, D
Cloetan	CH_3CH_2Cl	0,177	2,05
Brometan	CH_3CH_2Br	0,194	2,01
Cloeten	$CH_2 = CHCl$	0,172	1,44
Brometen	$CH_2 = CHBr$	0,189	1,41
Clobenzen	C_6H_5Cl	0,170	1,76
Brombenzen	C_6H_5Br	0,185	1,64

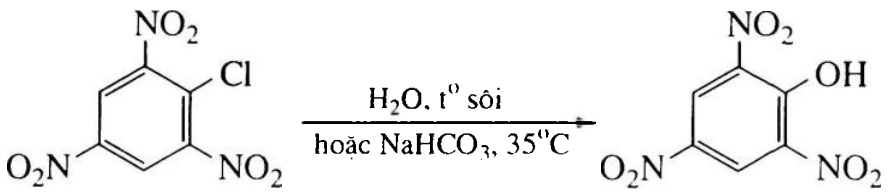
Như đã nói ở trên, clobenzen được chuyển thành phenol dưới tác dụng của natri hiđroxit chỉ trong các điều kiện rất khắc nghiệt. Tuy vậy, người ta cũng biết một số trường hợp, khi sự thế halogen trong aryl halogenua được thực hiện một cách rất dễ dàng. Các nhóm thế hút electron (thường là nhóm nitro hay nitroso) ở vị trí *ortho* và *para* đối với halogen làm cho phản ứng dễ dàng hơn nhiều. Đưa một nhóm nitro vào vòng làm cho tốc độ phản ứng có thể tăng lên 10^6 lần, đưa hai nhóm vào vòng làm cho tốc độ phản ứng tăng 10^{15} lần. Dưới đây là một số thí dụ :



4-Nitroclobenzen — 4-Nitrophenol



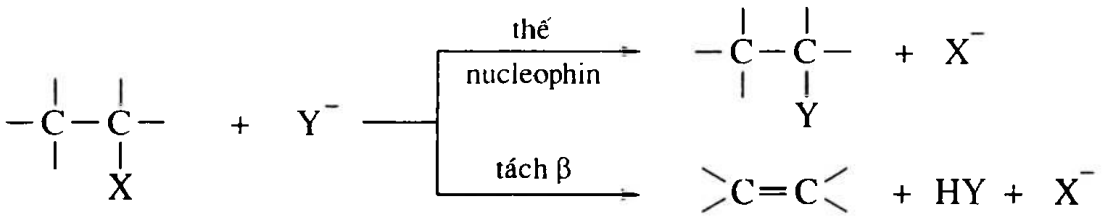
2,4-Đinitroclobenzen — 2,4-Đinitrophenol



2,4,6-Trinitroclobenzen — 2,4,6-Trinitrophenol (Axit picric)

8.3.5 Quan hệ giữa phản ứng thế và phản ứng tách

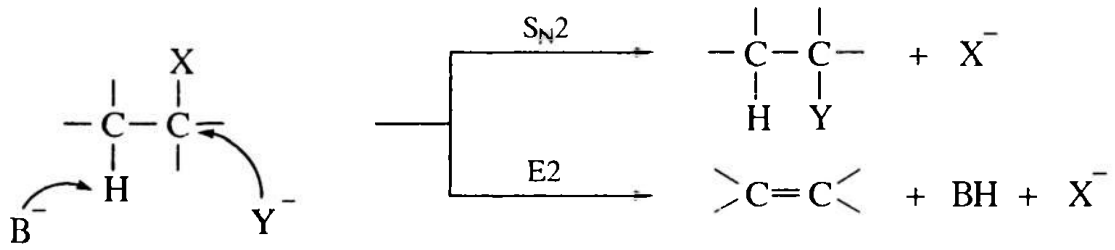
Như ta đã biết, ankyl halogenua và bazơ Liuyt có thể phản ứng với nhau theo phản ứng thế hay phản ứng tách :



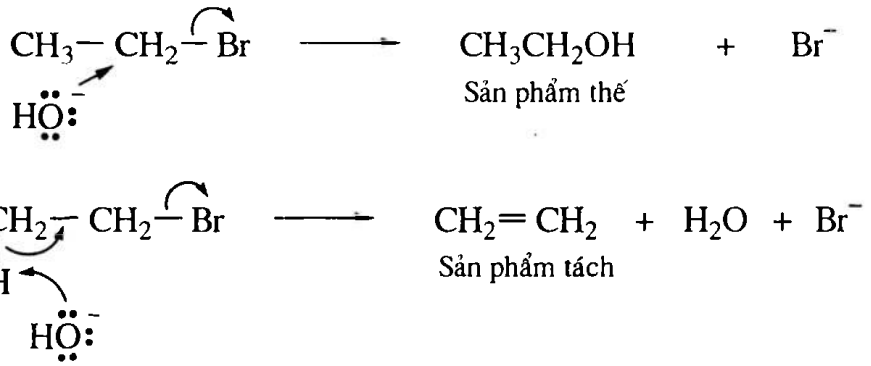
Sự thế có thể xảy ra theo cơ chế S_N1 hoặc S_N2, tách theo E1 hoặc E2.

a) Các điều kiện S_N2/E2

Ta hãy xét các điều kiện dẫn đến cơ chế S_N2/E2 (nồng độ cao của tác nhân nucleophin mạnh). Tác nhân nucleophin Y^- tấn công vào cacbon trung tâm từ phía sau tạo thành sản phẩm thế, hoặc nó có thể đóng vai trò của một bazơ B^- và lấy đi hiđro β, dẫn đến sản phẩm tách :



Thí dụ :



Khả năng phản ứng tương đối của các ankyl halogenua trong phản ứng S_N2 và E2 được dẫn ra trong bảng 8.11.

Bảng 8.11 Khả năng phản ứng tương đối của các ankyl halogenua

Kiểu phản ứng	Bậc của RX	Kiểu phản ứng	Bậc của RX
Phản ứng S_N2	$1^o > 2^o > 3^o$	Phản ứng S_N1	$3^o > 2^o > 1^o$
Phản ứng E2	$3^o > 2^o > 1^o$	Phản ứng E1	$3^o > 2^o > 1^o$

Bởi vì trong phản ứng S_N2, ankyl halogenua bậc một có khả năng phản ứng cao nhất và trong phản ứng E2 có khả năng phản ứng kém nhất, ta có thể dự đoán rằng ankyl halogenua bậc một chủ yếu tạo sản phẩm thế trong các điều kiện thuận lợi cho cơ chế $S_N2/E2$.

$$\underset{\text{Propyl bromua}}{CH_3CH_2CH_2Br} + CH_3O^- \xrightarrow[CH_3OH]{} \underset{\text{Metyl propyl ete (90\%)}}{CH_3CH_2CH_2OCH_3} + \underset{\text{Propen (10\%)}}{CH_3CH{=}CH_2} + Br^-$$

Nếu ankyl halogenua bậc một hay chất nucleophin án ngữ không gian, chất nucleophin sẽ khó tiến lại phía sau cacbon bậc một và kết quả là sản phẩm tách chiếm ưu thế.

Dưới đây là một số thí dụ :

• Ankyl halogenua bậc một là chất án ngữ không gian

$$\underset{\text{1-Brom-2-metylpropan}}{CH_3CH(CH_3)CH_2Br} + CH_3O^- \xrightarrow[CH_3OH]{} \underset{\text{Isobutyl metyl ete (40\%)}}{CH_3CH(CH_3)CH_2OCH_3} + \underset{\text{Metylpropen (60\%)}}{CH_3C(CH_3){=}CH_2} + Br^-$$

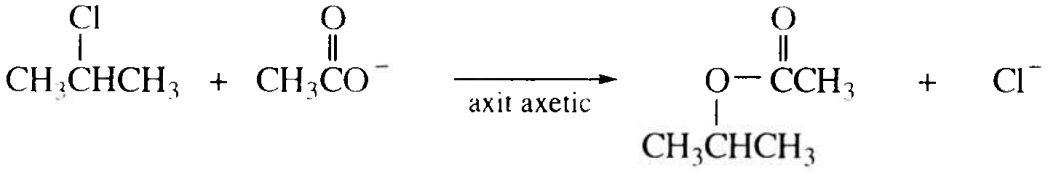
Chất nucleophin án ngữ không gian

$$\underset{\text{1-Brompentan}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br} + CH_3C(CH_3)_2O^- \xrightarrow{(CH_3)_3COH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{\textit{tert}-Butyl pentyl ete (15\%)}}{CH_3(CH_2)_4OC(CH_3)_3} + \underset{\text{Pent-1-en (85\%)}}{CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2} + Br^-$$

Một ankyl halogenua bậc hai sẽ tạo thành cả hai sản phẩm thế và tách ở các điều kiện $S_N2/E2$. Tỉ lệ tương đối của hai sản phẩm phụ thuộc vào lực bazơ của tác nhân nucleophin. Một bazơ mạnh hơn thì phần trăm của sản phẩm tách cũng lớn hơn. Chẳng hạn, axit axetic là một axit mạnh ($pK_a = 4,76$) hơn etanol ($pK_a = 15,9$), có nghĩa là ion axetat là bazơ yếu hơn ion etoxit. Sản phẩm tách là sản phẩm chính được tạo thành từ phản ứng của 2-clopropan với một bazơ mạnh là ion etoxit trong khi đó sản phẩm tách không được tạo thành với ion axetat là một bazơ yếu :

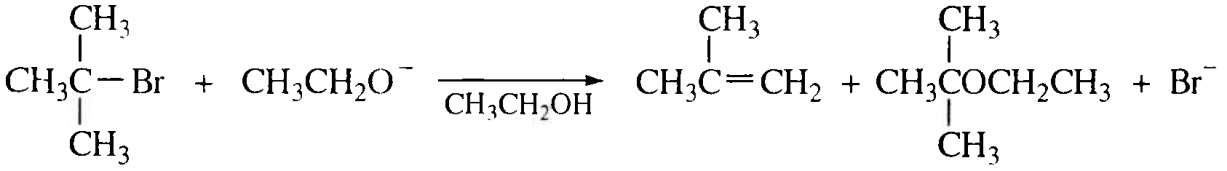
$$\underset{\text{2-Clopropan}}{CH_3CH(Cl)CH_3} + \underset{\text{Ion etoxit}}{CH_3CH_2O^-} \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{} \underset{\text{2-Etoxipropan (25\%)}}{CH_3CH(OCH_2CH_3)CH_3} + \underset{\text{Propen (75\%)}}{CH_3CH{=}CH_2} + Cl^-$$



2-Clopropan Ion axetat Isopropyl axetat (100%)

Khi tăng nhiệt độ phản ứng, sẽ tăng tốc độ cho cả phản ứng thế lẫn phản ứng tách, nhưng tốc độ của phản ứng tách nhanh hơn. Vì thế, nếu ta muốn sản phẩm thế là chính thì phản ứng phải được thực hiện ở nhiệt độ thấp. nhiệt độ cao thúc đẩy sự tạo thành sản phẩm tách.

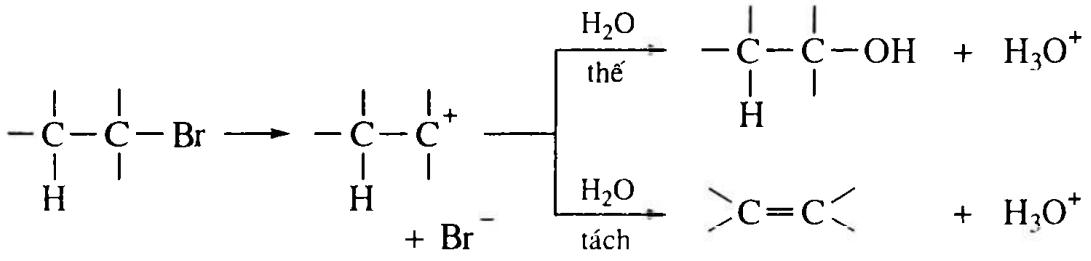
Ankyl halogenua bậc ba có khả năng phản ứng kém nhất trong phản ứng thế và có khả năng tốt nhất trong phản ứng tách (bảng 8.11). Sản phẩm tách chỉ được tạo thành khi ankyl halogenua bậc ba phản ứng với tác nhân nucleophin ở điều kiện $S_N2/E2$ (một tỷ lệ nhỏ của sản phẩm thế được sinh ra)



2-Brom-2-metylpropan Metylpropen (97%) 2-Etoxi-2-metylpropan (3%)

b) Các điều kiện $S_N1/E1$

Ta hãy xem xét các điều kiện dẫn đến phản ứng $S_N1/E1$ (chất nucleophin yếu). Trong các phản ứng $S_N1/E1$, ankyl halogenua phân ly tạo cacbocation. Cacbocation có thể kết hợp với chất nucleophin tạo sản phẩm thế hoặc mất một proton tạo sản phẩm tách :



Nhìn các số liệu ở bảng 8.11 ta thấy tất cả các ankyl halogenua tham gia phản ứng ở các điều kiện của $S_N1/E1$ sẽ cho hai sản phẩm thế và tách. Sự thế thuận lợi hơn tách ở nhiệt độ thấp. Tăng nhiệt độ sẽ tăng phần trăm sản phẩm tách. Cũng cần nhớ rằng các ankyl halogenua bậc một không tham gia các phản ứng $S_N1/E1$, bởi vì cacbocation bậc một rất kém bền nên không tạo thành.

Bảng 8.12 dẫn ra những kết luận về các sản phẩm nhận được khi ankyl halogenua phản ứng với các chất nucleophin ở các điều kiện của phản ứng $S_N2/E2$ và $S_N1/E1$.

Bảng 8.12 Tóm tắt về các sản phẩm trong phản ứng thế và phản ứng tách

$RCH_2 - X$ Halogenankan bậc một	Với các tác nhân nucleophin, halogenankan bậc một tham gia vào phản ứng thế theo cơ chế S_N2. Với các bazơ mạnh, tham gia vào phản ứng tách theo cơ chế E2
$R_2CH - X$ Halogenankan bậc hai	Có khả năng tạo thành các sản phẩm thế theo cơ chế S_N2 và S_N1. Với các bazơ mạnh sẽ xảy ra phản ứng tách HX theo cơ chế E2
$R_3C - X$ Halogenankan bậc ba	Với các tác nhân nucleophin có tính bazơ yếu trong dung môi phân cực sẽ xảy ra phản ứng thế theo cơ chế S_N1 hoặc tách theo cơ chế E1. Với các bazơ mạnh có khả năng xảy ra phản ứng tách theo cơ chế E2. Phản ứng kèm theo sự chuyển vị khung cacbon.
$RCH = CH - CH_2X$ Alyl halogenua $C_6H_5 - CH_2 - X$ Benzyl halogenua	Thể hiện khả năng phản ứng cao trong thế nucleophin, chủ yếu theo cơ chế S_N1
$R - CH = CH - X$ Vinyl halogenua	Trơ trong các phản ứng thế nucleophin cũng như phản ứng tách
$Ar - X$ Aryl halogenua	Không tham gia vào các phản ứng thế S_N1 và S_N2. Trong trường hợp chất phản ứng được hoạt hóa bằng các nhóm hút electron, sự thế halogen xảy ra theo cơ chế S_NAr. Trường hợp chất phản ứng không được hoạt hóa, halogen được thay thế dưới tác dụng của bazơ mạnh theo cơ chế tách – cộng

8.3.6 Phản ứng với kim loại

a) Với magie

Các dẫn xuất clo, brom, iod có thể phản ứng với magie kim loại (dưới dạng bột hoặc vỏ bào) trong môi trường ete khan tạo thành hợp chất cơ magie (x. mục 9.3) :

$$\underset{\text{Etyl bromua}}{C_2H_5Br} + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} \underset{\text{Etyl magie bromua}}{C_2H_5MgBr}$$

b) Với kẽm và lithi

Kẽm và lithi có thể phản ứng với ankyl halogenua trong ete khan tạo thành hợp chất cơ kim tương ứng :

$$\underset{\text{Etyl bromua}}{2C_2H_5Br} + Zn \xrightarrow{\text{ete khan}} \underset{\text{Đietyl kẽm}}{(C_2H_5)_2Zn} + ZnBr_2$$

$$C_2H_5Br + 2Li \xrightarrow{\text{ete khan}} \underset{\text{Etyl lithi}}{C_2H_5Li} + LiBr$$

c) Với natri

Khác với lithi, natri tác dụng với dẫn xuất halogen không dừng ở giai đoạn tạo ra dẫn xuất cơ kim mà cho ta một ankan với mạch cacbon dài hơn :

$$\underset{\text{Metyl iodua}}{2CH_3I} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Etan}}{CH_3-CH_3} + 2NaI$$

Ngoài những phản ứng trên, kim loại còn có thể tác dụng với dẫn xuất halogen như những chất khử, chẳng hạn các ankyl halogenua đều có thể bị khử bằng hiđro mới sinh (điều chế từ Zn/HCl hay Na/C_2H_5OH...) hay lithi nhôm hiđrua thành ankan tương ứng.

$$CH_3CH_2Br + 2H \longrightarrow \underset{\text{Etan}}{CH_3-CH_3} + HBr$$

Đây là phương pháp tổng hợp các ankan có cùng số nguyên tử cacbon với ankyl halogenua ban đầu (x. mục 2.4.3).

8.4 Các phương pháp điều chế

8.4.1 Halogen hóa trực tiếp các hiđrocacbon

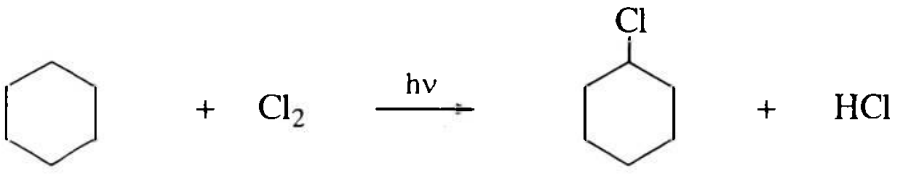
Halogen hóa trực tiếp các hiđrocacbon là phương pháp phổ biến nhất để điều chế dẫn xuất halogen. Với các hiđrocacbon no, halogen tham gia vào phản ứng thế ; với các hiđrocacbon không no và hiđrocacbon thơm thì tuỳ thuộc điều kiện phản ứng mà các halogen tham gia vào phản ứng thế hoặc phản ứng cộng.

a) Halogen hóa ankan và xicloankan

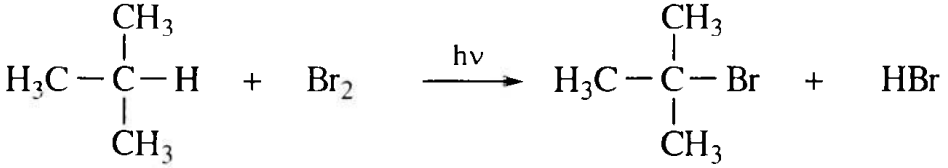
Phản ứng clo hóa các hiđrocacbon no có thể tiến hành dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại (phản ứng quang clo hóa) hoặc trong tối ở nhiệt độ cao (phản ứng nhiệt clo hóa). Trong cả hai trường hợp phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do. Thí dụ, quang clo hóa etan ở 125 – 150°C ta thu được chủ yếu là cloetan với một lượng nhỏ 1,2-đicloetan :

$$\underset{\text{Etan}}{CH_3-CH_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} \underset{\text{Cloetan}}{CH_3-CH_2Cl} + \underset{\text{1,2-Đicloetan}}{CH_2Cl-CH_2Cl}$$

Tương tự như vậy, khi clo hóa xiclohexan và brom hóa isobutan, ta cũng thu được một sản phẩm chính.



Xiclohexan — Cloxiclohexan (50%)



tert-Butyl bromua (90%)

Tất cả các nguyên tử hiđro trong xicloankan là tương đương nhau, do đó phản ứng clo hóa theo cơ chế gốc tự do sẽ tạo thành cloxiclohexan với hiệu suất cao. Có thể dùng một lượng dư xiclohexan để hạn chế sự tạo thành sản phẩm phụ điclo- và tricloxiclohexan. Phản ứng brom hóa theo cơ chế gốc tự do có tính chọn lọc cao (x. mục 2.3.1) và chỉ cho các sản phẩm ứng với một loại nguyên tử hiđro có độ hoạt động hóa học mạnh. Isobutan chỉ có một nguyên tử hiđro bậc ba và nguyên tử này được ưu tiên tách đi để tạo thành gốc tự do bậc ba.

b) Halogen hóa anken và ankin

b_1) Các halogen có thể cộng vào nối đôi etilenic để hình thành ra dẫn xuất đihalogen :

$$\underset{\text{Etilen}}{CH_2=CH_2} + Cl_2 \xrightarrow{180^oC} \underset{\text{1,2-Đicloetan}}{CH_2Cl-CH_2Cl}$$

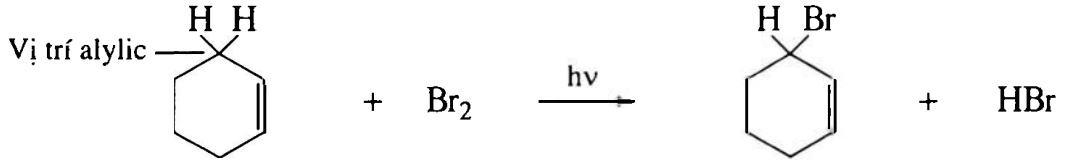
Ở nhiệt độ cao hơn và trong pha khí thì clo hoặc brom không cộng vào nối đôi, mà lại thế vào vị trí alyl và phản ứng chạy theo cơ chế gốc tự do. Thí dụ :

$$\underset{\text{Propen}}{CH_2=CH-CH_3} + Cl_2 \xrightarrow{500^oC} \underset{\text{Alyl clorua (80–85\%)}}{CH_2=CH-CH_2Cl} + HCl$$

Riêng đối với etilen, ở nhiệt độ cao, clo lại thế hiđro ở cacbon của nối đôi :

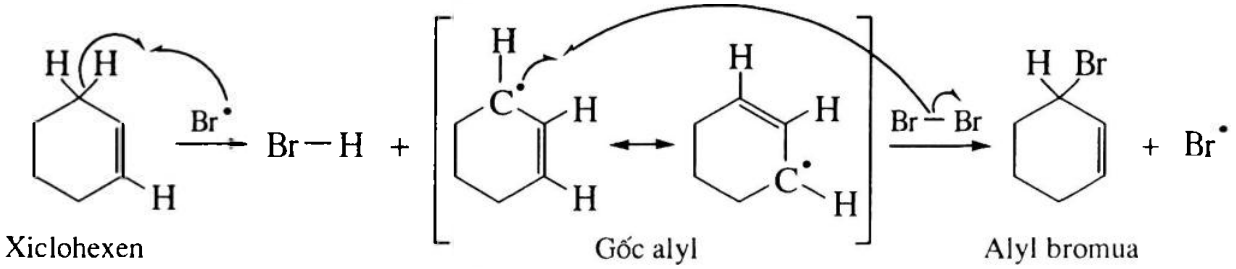
$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^oC} \underset{\text{Vinyl clorua}}{CH_2=CHCl} + HCl$$

Khi brom hóa xiclohexen ta nhận được 3-bromxiclohexen với hiệu suất cao, ở đây brom thay thế cho một nguyên tử hiđro alylic ở bên cạnh cacbon mang nối đôi.



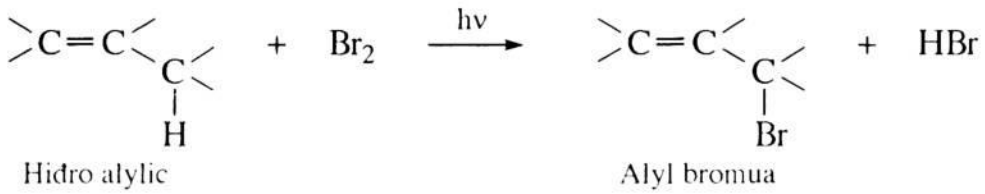
Xiclohexen — 3-Bromxiclohexen (80%)

Sự brom hóa chọn lọc xảy ra như vậy, bởi vì hợp chất trung gian alylic được bền hóa nhờ một cân bằng giữa hai cấu trúc alylic. Việc tách nguyên tử hiđro alylic sẽ tạo ra gốc alyl ; gốc này phản ứng với Br_2 và tái tạo gốc brom.



Xiclohexen — Gốc alyl — Alyl bromua

Phản ứng tổng quát có thể viết như sau :

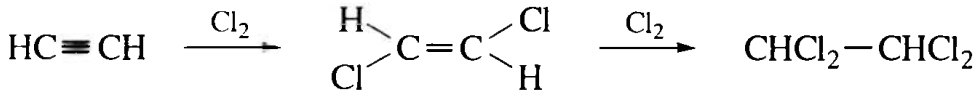


Hiđro alylic — Alyl bromua

Đối với phản ứng này cần tránh một lượng dư lớn brom, để không xảy ra cộng brom vào nối đôi. N-Bromsucxinimit thường được dùng làm nguồn cung cấp brom trong các phản ứng brom hóa theo cơ chế gốc tự do, bởi vì nó có thể kết hợp với sản phẩm phụ HBr để tái tạo brom ở một nồng độ thấp gần như không đổi.

N-Bromsucxinimit — Brom được tái tạo ở nồng độ thấp

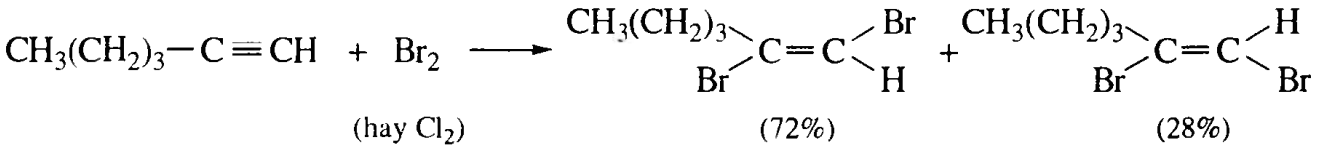
b_2) Cộng halogen vào axetilen xảy ra theo hai bước :



Axetilen — *trans*-1,2-Đicloetilen — 1,1,2,2-Tetracloetan

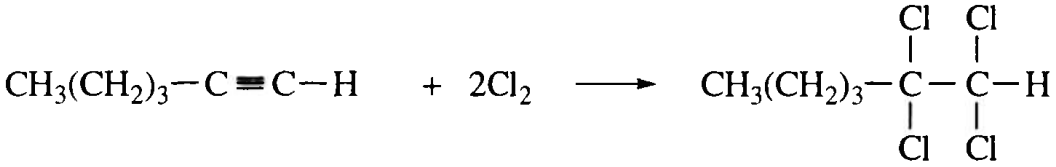
Phản ứng này rất khó kiểm tra, thường tiến hành rất mạnh và có thể gây nổ, tạo thành cacbon và hiđro clorua. Để ngăn ngừa sự nổ thường chỉ xảy ra ở pha khí, ta cần thực hiện phản ứng trong pha lỏng bằng cách bơm axetilen và clo vào dung môi tetracloetan có chứa xúc tác $FeCl_3$ hoặc $SbCl_3$.

Cộng một phân tử brom vào đồng đẳng của axetilen ta được sản phẩm là một hỗn hợp đồng phân *cis* và *trans* :

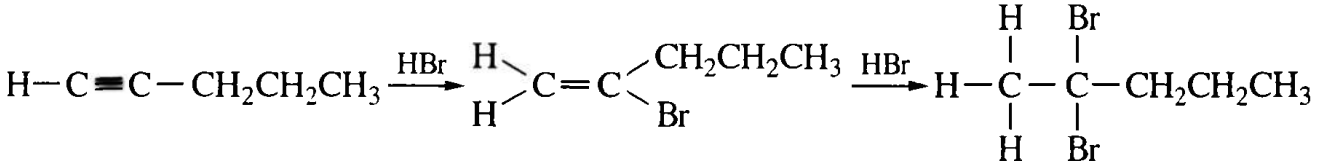


(hay Cl_2) — (72%) — (28%)

Nếu cộng hai phân tử halogen, sản phẩm sẽ là dẫn xuất tetrahalogen :



Phản ứng cộng hiđro halogenua (HCl, HBr và HI) vào ankin cũng tuân theo quy tắc Maccopnhicop :

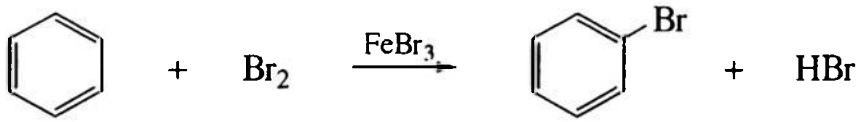


Pent-1-in — 2-Brompent-1-en — 2,2-Đibrompentan

c) Halogen hóa aren

Clo và brom tác dụng với benzen khi có mặt chất xúc tác là axit Liuyt ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeBr_3$) sẽ xảy ra phản ứng thế electrophin nguyên tử hiđro của vòng benzen bằng halogen.

Thí dụ, sự brom hóa benzen được thực hiện ở nhiệt độ phòng với sự có mặt của bột sắt (trong quá trình phản ứng, sắt được chuyển thành sắt (III) bromua) :



(80%)

Vai trò của xúc tác ở đây là làm phân cực hóa (ion hóa) phân tử halogen.

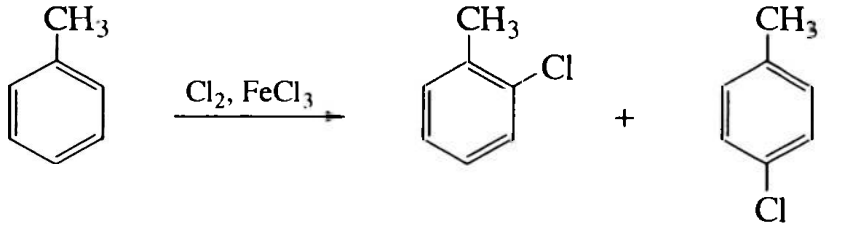
Nếu dùng dư halogen ta thu được hỗn hợp các *o*- và *p*-đihalogenbenzen cùng với dẫn xuất tri- và tetrahalogen. Nâng nhiệt độ phản ứng lên cao hơn thì các hiđro của benzen bị thế hoàn toàn để cho hexahalogenbenzen. Iod hóa trực tiếp nhân thơm là việc khó thực hiện vì phản ứng là thuận nghịch. Tuy nhiên, với sự có mặt của các chất oxi hóa (HNO_3, HgO, HIO_3) thì hiệu suất của phản ứng iod hóa có thể đạt tới 85% vì khi đó hiđro iođua bị loại ra khỏi môi trường phản ứng :

$$5HI + HIO_3 \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Mặc dù vậy, phương pháp thuận tiện nhất để tổng hợp các hợp chất iod thơm vẫn là qua hợp chất điazoni.

Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời hoặc tia tử ngoại và không có mặt chất xúc tác, clo và brom cộng vào benzen theo cơ chế gốc để tạo thành hexaclo hoặc hexabromxiclohexan (x. mục 8.5).

Tương tự như benzen, các đồng đẳng của benzen có thể phản ứng theo kiểu thế hoặc cộng ở nhân thơm. Chẳng hạn, trong tối và có mặt chất xúc tác, toluen phản ứng với clo tạo thành hỗn hợp *o*- và *p*-clotoluen.



Toluen *o*-Clotoluen *p*-Clotoluen

Ở ngoài ánh sáng và không có mặt chất xúc tác, phản ứng thế xảy ra ở mạch nhánh. Tuỳ thuộc vào lượng clo sử dụng, từ toluen tạo thành benzyl clorua, benzanclorua hoặc benzotriclorua (x. mục 4.7).

Từ các kết quả nêu ra ở trên, ta thấy rằng từ một hiđrocacbon nhất định bằng cách lựa chọn các điều kiện phản ứng thích hợp có thể thu được nhiều dẫn xuất halogen khác nhau.

Nói chung các phản ứng halogen hóa đều toả nhiệt mạnh.

d) Nhiều dẫn xuất flo không điều chế được bằng flo hóa trực tiếp hiđrocacbon mà phải qua giai đoạn tạo thành dẫn xuất clo :

$$2CH_3Cl + Hg_2F_2 \longrightarrow 2CH_3F + Hg_2Cl_2$$

Metyl florua (t_s – 79°C)

$$CCl_4 + SbF_3 \longrightarrow CCl_2F_2$$

Điflođiclometan (Freon 12)

t_s – 28°C

Một số hợp chất poliflo (cacbon florua) có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất vô cơ flo tác dụng với hiđrocacbon :

$$C_7H_{16} + 32CoF_3 \longrightarrow C_7F_{16} + 16HF + 32CoF_2$$

n-Heptan — Pefloheptan

t_s 84°C

Coban triflorua là một tác nhân flo hóa rất tốt

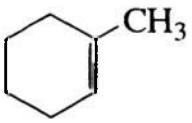
$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$

8.4.2 Cộng hiđro halogenua vào anken và ankin

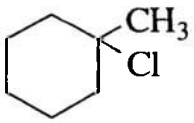
a) Như đã nói đến ở mục 3.6.1, phản ứng cộng hiđro halogenua vào nối đôi của anken là một trong những phương pháp cơ bản để điều chế dẫn xuất halogen. Theo nguyên tắc Maccopnhicop, nguyên tử halogen cộng vào nguyên tử cacbon được ankyl hóa nhiều nhất. Thí dụ :

$$CH_3-CH=CH_2 + HI \longrightarrow CH_3-CHI-CH_3$$

Propen — 2-Iođpropan



+ HCl ⟶



1-Metylxiclohexen — 1-Clo-1-metylxiclohexan

Khả năng cộng HX vào anken giảm dần theo thứ tự sau :

$$HI > HBr > HCl > HF$$

b) Vinyl clorua được điều chế nhờ phản ứng cộng hiđro halogenua vào axetilen :

$$HC \equiv CH \xrightarrow{HCl,\ HgCl_2} CH_2 = CHCl$$

Axetilen — Vinyl clorua

còn 2,2-đibrompentan được điều chế từ pent-1-in :

$$H-C \equiv C-CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{2HBr} CH_3-CBr_2-CH_2CH_2CH_3$$

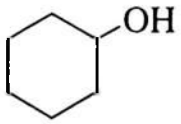
Pent-1-in — 2,2-Đibrompentan

8.4.3 Tổng hợp dẫn xuất halogen từ ancol

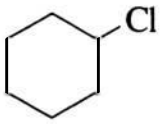
Phản ứng này có thể được thực hiện với các tác nhân halogen hóa khác nhau. Chẳng hạn khi đun nóng ancol với hiđro halogenua có mặt chất xúc tác (H_2SO_4 hoặc $ZnCl_2$ khan), ancol dễ dàng chuyển thành dẫn xuất halogen. Thí dụ :

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + HOH$$

Etanol — Etyl bromua (80%)



$$+ HCl \longrightarrow$$



$$+ HOH$$

Xiclohexanol — Cloxiclohexan

Đây là phản ứng este hóa giữa một ancol với một axit vô cơ ; phản ứng este hóa là một phản ứng thuận nghịch, do đó nếu loại đi một trong những sản phẩm (thí dụ HOH) thì cân bằng sẽ chuyển mạnh về phía phải.

Khả năng phản ứng của các hiđro halogenua được sắp xếp như sau :

$$HI > HBr > HCl.$$

Trong một số trường hợp, người ta không dùng hiđro halogenua làm tác nhân phản ứng mà dùng các photpho halogenua và thionyl clorua :

$$3R - OH + PX_3 \longrightarrow 3R - X + H_3PO_3$$

$$R - OH + PX_5 \longrightarrow R - X + POX_3 + HX$$

$$R - OH + SOCl_2 \longrightarrow R - Cl + SO_2 + HCl$$

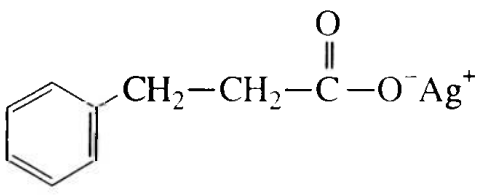
Đối với trường hợp dùng PBr_3, PI_3, người ta thường cho Br_2 hoặc I_2 tác dụng trực tiếp với photpho đỏ.

Phản ứng điều chế các dẫn xuất halogen từ ancol được dùng rộng rãi trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm.

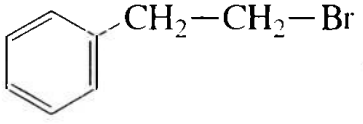
8.4.4 Dùng halogen phân huỷ muối bạc của axit cacboxylic làm giảm đi một nguyên tử cacbon so với chất đầu (phản ứng Hunsdiecker, 1935)

$$R - COO^-Ag^+ + Br_2 \longrightarrow R - Br + CO_2\uparrow + AgBr\downarrow$$

Thí dụ :



$$\xrightarrow[t^o]{Br_2}$$



$$+ CO_2\uparrow + AgBr\downarrow$$

Bạc 3-phenylpropionat — Phenyletyl bromua (70%)

8.4.5 Đi từ các halogenua khác

$$R-X + NaI \xrightarrow{\text{axeton}} R-I + NaX$$

$$R-Cl + KF \xrightarrow{CH_3CN} R-F + KCl$$

Thí dụ :

$$H_2C=CH-CH_2Cl + NaI \xrightarrow{\text{axeton}} H_2C=CH-CH_2I$$

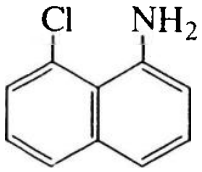
Alyl clorua — Alyl iođua

8.4.6 Đi từ muối arenđiazoni (phản ứng Sandmeyer)

Xử lí các arenđiazoni bằng muối của axit halogenhiđric (KI, CuCl, CuBr) hay kali bo florua KBF_4, nhóm điazo sẽ được thế bằng halogen :

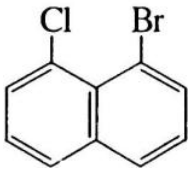
$$ArNH_2 \xrightarrow[2.\ CuX]{1.\ NaNO_2,\ H_3O^+} ArX$$

Arylamin bậc một — Arylhalogenua



1-Amino-8-clonaphtalen

$$\xrightarrow[2.\ CuBr]{1.\ NaNO_2,\ HBr}$$



1-Brom-8-clonaphtalen (62%)

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[2.\ KI]{1.\ NaNO_2,\ HCl,\ H_2O} C_6H_5I$$

Anilin — Iođbenzen (74 - 76%)

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[2.\ HBF_4]{1.\ NaNO_2,\ HCl,\ H_2O} C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N:\overset{-}{B}F_4 \xrightarrow{t^o} C_6H_5F$$

Anilin — Flobenzen (74 - 76%)

8.5 Giới thiệu các chất tiêu biểu

• **Metyl clorua**, CH_3Cl là chất khí không màu, có thể được điều chế cùng với các dẫn xuất clo khác của metan bằng cách clo hóa trực tiếp hiđrocacbon này. Metyl clorua được dùng làm dung môi ở nhiệt độ thấp, làm tác nhân metyl hóa, v.v...

• **Metyl iođua**, CH_3I là chất lỏng, được điều chế bằng cách đun nóng hỗn hợp metanol, photpho đỏ và iod :

$$6CH_3OH + 2P + 3I_2 \longrightarrow 6CH_3I + 2H_3PO_3$$

Do có hoạt tính hóa học cao, metyl iođua được dùng làm tác nhân metyl hóa tốt hơn metyl clorua.

• **Etyl clorua**, C_2H_5Cl là chất khí, được điều chế bằng cách clo hóa etan ở 400°C, hoặc bằng cách cộng hợp hiđro clorua vào etilen với sự có mặt của chất xúc tác $AlCl_3$ hay

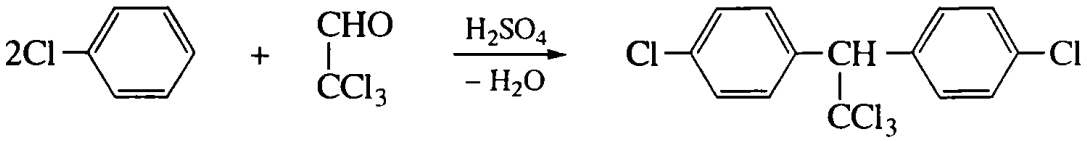
$FeCl_3$. Etyl clorua được dùng để sản xuất tetraetyl chì, và cũng được dùng làm tác nhân etyl hóa.

• **Vinyl clorua** (cloetilen), $CH_2 = CHCl$ là chất khí, được điều chế bằng cách cộng hiđro clorua vào axetilen với sự có mặt của xúc tác $HgCl_2$, hoặc là cho etilen phản ứng với clo ở 500°C. Vinyl clorua được dùng để sản xuất poli(vinyl clorua), ngoài ra còn được dùng để sản xuất chất đồng trùng hợp với vinyl axetat hay với acrylonitrin.

• **Alyl clorua** (3-clopropen), CH_2=CH–CH_2Cl, chất lỏng không màu, t_s 44,6°C, được điều chế bằng cách clo hóa propen ở 500 – 600°C. Về tính chất hóa học, phản ứng cộng hiđro bromua vào *alyl clorua* không theo quy tắc Maccopnhicop và tạo thành 1-clo-3-brompropan :

1-Clo-3-brompropan

• **Clobenzen**, C_6H_5Cl, là chất lỏng, t_s 131,7°C. Clobenzen có thể được điều chế bằng cách clo hóa benzen với sự có mặt của chất xúc tác như bột sắt, $FeCl_3$, v.v... Nó được dùng làm nguyên liệu tổng hợp phenol, 4-nitroclobenzen và nhiều hợp chất khác nữa. Thí dụ, 1,1,1-triclo-2,2-bis(4'-clophenyl)etan được điều chế từ clobenzen và cloral với sự có mặt của H_2SO_4 đặc :



Clobenzen Cloral 1,1,1-Triclo-2,2-bis(4'-clophenyl)etan (DDT)

Hợp chất này thuộc loại thuốc trừ sâu tiếp xúc, có phổ tác dụng rộng được dùng nhiều trong nông nghiệp, nổi tiếng với tên viết tắt DDT và nhiều thuốc trừ sâu cơ clo khác đã bị cấm sử dụng vì chúng rất bền, theo thức ăn vào cơ thể người và động vật, tích lũy trong mô mỡ, gây ngộ độc cho người.

• **Các dẫn xuất đi-, tri- và polihalogen**

Nếu trong hợp chất, một nguyên tử cacbon liên kết với một vài nguyên tử halogen thì liên kết C – Hal bị ngắn lại đáng kể. Thí dụ chiều dài liên kết C – F trong CH_3F là 1,39 Å, còn trong CHF_3 là 1,33 Å. Vì vậy, nói chung, các dẫn xuất polihalogen có khả năng phản ứng kém hơn dẫn xuất monohalogen. Chẳng hạn như metylen clorua CH_2Cl_2 phản ứng với ion OH^- theo cơ chế S_N2 thì kém hơn so với metyl clorua CH_3Cl. Khả năng phản ứng của cacbon tetraclorua CCl_4 lại còn kém hơn CH_2Cl_2.

• **Metylen clorua** (điclometan), CH_2Cl_2, chất lỏng, t_s 40,2°C, điều chế bằng cách clo hóa metan, được dùng làm dung môi trong công nghiệp, thí dụ đối với PVC hoặc sơn, vecni.

• **Các halofom** (clorofom, bromofom và iođofom) được điều chế bằng cách cho etanol, axetanđehit hoặc axeton,... phản ứng với halogen trong môi trường kiềm.

Clorofom (triclometan), $CHCl_3$, chất lỏng, t_s 62,1°C, lần đầu tiên được điều chế bởi Libic và Xubairan (Liebig và Soubeiran, 1831) bằng cách đun nóng etanol hoặc axeton với natri hoặc canxi hipoclorit.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[-Cl,\ -H_2O]{ClO^-} CH_3C(=O)H \xrightarrow[-OH^-]{3ClO^-} CCl_3C(=O)H \xrightarrow{OH^-} CHCl_3 + HCOO^-$$

Etanol — Axetanđehit — Cloral — Clorofom

Trong công nghiệp, clorofom được điều chế bằng cách clo hóa metan. Clorofom được dùng làm dung môi hoà tan các chất mỡ, nhựa, v.v... Nó là hợp chất hữu cơ đầu tiên được dùng gây mê trong giải phẫu. Clorofom độc và gây ung thư, do đó nó không được dùng làm chất gây mê nữa. Hiện nay người ta dùng chất gây mê ít độc $CF_3CHClBr$, tên thương mại là Halothan (2-brom-2-clo-1,1,1-trifloetan). Một chất gây mê khác được xem là tốt nhất hiện nay là Fentanyl, công thức phân tử $C_{22}H_{28}N_2O$, khối lượng phân tử 336, là chất rắn, t_{nc} 83 – 84°C. Fentanyl được tổng hợp lần đầu tiên vào năm 1960 bởi nhà hóa học Janssen (Vương Quốc Bỉ), nó là aminoxeton, không tan trong nước, tan ít trong etanol. Muối của Fentanyl với axit xitric là chất rắn, t_{nc} 150 – 152°C, tan tốt hơn trong nước và được dùng làm thuốc phổ biến hơn bazơ Fentanyl. Thuốc được dùng ở dạng ống tiêm 2 ml và 10 ml, người ta cũng dùng thuốc ở dạng kết hợp Fentanyl với droperidol. Cứ 1 ml loại thuốc này chứa 0,5 mg Fentanyl xitrat và 2,5 mg droperidol. Ưu điểm của thuốc là có hiệu lực cao, vừa gây mê, vừa giảm đau.

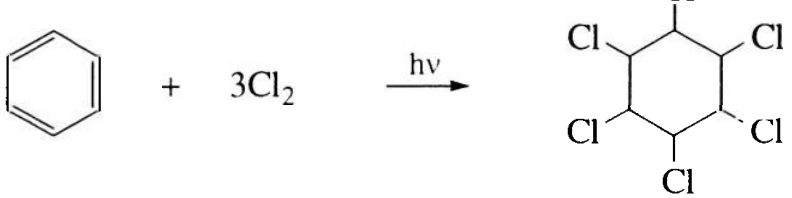
Iođofom (triiođmetan), CHI_3, là chất rắn kết tinh màu vàng, t_{nc} 119°C, có mùi khó chịu, điều chế bằng cách điện phân dung dịch etanol có chứa KI (hay NaI) và Na_2CO_3 hoặc đun nóng etanol (các ancol có công thức chung CH_3CHOHR) hay axeton (các xeton có công thức chung CH_3COR) với I_2 và kiềm (phản ứng iođofom). Iođofom có tính sát trùng mạnh nên được dùng để bôi chỗ lở trên da.

• **Cacbon tetraclorua** (tetraclometan), CCl_4, được điều chế bằng cách clo hóa metan hoặc từ cacbon đisunfua và clo với sự có mặt của $AlCl_3$ hay $FeCl_3$, v.v...

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_4 + S_2Cl_2$$

• **Cacbon tetraclorua** là một chất lỏng, nặng, t_s 76,75°C. Trong phân tử cacbon tetraclorua không còn hiđro, do đó nó không cháy khi tiếp xúc với lửa, rất bền với không khí, ánh sáng ẩm và các tác nhân hóa học khác nhất là clo. Cacbon tetraclorua được dùng rộng rãi làm dung môi và chất chữa cháy.

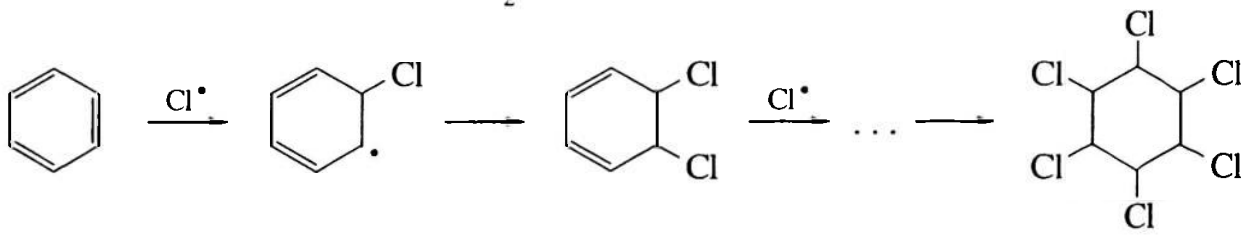
• **Hexacloxiclohexan**, $C_6H_6Cl_6$, nhận được bằng cách cho benzen tác dụng với clo, có chiếu sáng của tia tử ngoại :



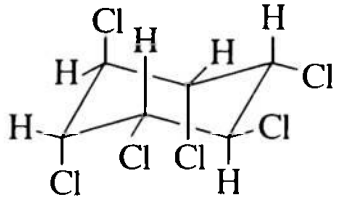
1,2,3,4,5,6-Hexacloxiclohexan

Phản ứng cộng clo vào benzen xảy ra theo cơ chế gốc tự do :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$



Hexacloxiclohexan tồn tại ở 8 dạng đồng phân lập thể xuất phát từ dạng ghế củ xiclohexan và được gọi là các đồng phân α, β, γ, δ, ε, η, θ và ξ nhưng chỉ có đồng phân (gammexan hay linđan) là có tác dụng trừ sâu mạnh. Trong hỗn hợp các đồng phân th được khi clo hóa benzen dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại, đồng phân γ chỉ chiế 10 – 15%. Hexacloxiclohexan là một thuốc trừ sâu mạnh, liều chết đối với ruồi nhà chỉ l 10^{-12} g. Hiện nay hexacloxiclohexan $C_6H_6Cl_6$ gọi tắt là 666 đã bị cấm sử dụng vì độc v bền vững trong môi trường tự nhiên.



γ-1,2,3,4,5,6-Hexacloxiclohexan

γ (e e e, a a a)

• **Tetrafloetilen**, $CF_2 = CF_2$, được điều chế bằng cách nhiệt phân clođiflometan :

$$2CHF_2Cl \xrightarrow[-2HCl]{\text{Nhiệt}} 2\left[F_2C:\right] \longrightarrow F_2C=CF_2$$

Clodiflometan — Điflocacben — Tetrafloetilen

Là chất khí ở điều kiện thường. t_s – 76,3°C, t_{nc} – 142,5°C. Có mặt peoxit tetrafloetilen dễ dàng trùng hợp thành politetrafloetilen hay teflon :

$$nCF_2 = CF_2 \longrightarrow \ldots -CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2- \ldots$$

Teflon

Teflon có nhiều đặc tính quý báu, nó không thay đổi tính chất ở khoảng nhiệt đ –73 đến +260°C, không tan trong bất kì dung môi nào, không chịu tác dụng của axi clohiđric, axit nitric đặc, nóng ; đối với dung dịch xút 50% nóng nó cũng không chịu tá dụng, chỉ flo nguyên tố là có tác dụng yếu lên nó mà thôi. Teflon là chất kị nước và là mộ chất điện môi rất tốt. Nó được dùng để sản xuất các phẩm vật khác nhau và làm màn chống rỉ trong kĩ thuật điện, công nghiệp chế tạo máy móc, công nghiệp dược phẩm và côn nghiệp hóa chất. Nó còn được phủ lên các đồ gia dụng để chống dính cho nồi, xoong chảo.

• **Các Freon** hay cloflocacbon (CFC) như Freon-12, CF_2Cl_2 (có t_s – 30°C, t_{nc} – 155°C) là tác nhân sinh hàn được sử dụng rộng rãi trong các máy làm lạnh, Freon sôi thấp như Freon-11, CCl_3F được dùng làm tác nhân tạo bọt trong sản xuất chất dẻo xốp. Sự giải phóng CFC vào tầng ozon (tầng bình lưu cách mặt đất 24 km) gây nên phản ứng phá huỷ tầng ozon bảo vệ Trái Đất[*], và từ năm 1985 người ta phát hiện có sự giảm liên tục nồng độ ozon trong khí quyển ở Nam Cực.

Ngay từ năm 1974, Râulen[**] và Molina đã chứng minh rằng Freon có khả năng tấn công ozon trong những điều kiện đặc biệt như điều kiện ở tầng bình lưu vùng Nam Cực về mùa đông. Mới đầu, dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại, liên kết cacbon-clo trong CFC bị đứt và sinh ra gốc clo tự do. Các gốc clo tự do xúc tác cho phản ứng chuyển hóa hai phân tử ozon thành ba nguyên tử oxi, làm cho nồng độ ozon giảm. Gốc clo không bị mất đi, do đó tiếp tục xúc tác cho phản ứng phân huỷ ozon thành oxi. Nhờ các công trình nghiên cứu này, Râulen và Molina đã được nhận giải thưởng Noben về hóa học (năm 1995 cùng với Crutzen).

Trước việc phá huỷ tầng ozon của CFC, Cộng đồng quốc tế họp ở Montreal (Canađa) năm 1987 đã ra một nghị định thư kêu gọi giảm bớt sản xuất CFC. Vì sự cần thiết của các hợp chất này trong đời sống xã hội, một chương trình khẩn cấp phát triển các chất thay thế được đưa ra. Các chất thay thế này phải đảm bảo các chức năng vật lý như CFC, nhưng không được sinh ra gốc tự do trong tầng bình lưu. Có hai hướng tìm kiếm chất thay thế. Một là hợp chất không chứa liên kết C – Cl, do đó không thể sinh ra gốc clo. Đó là chất $CH_2F – CF_3$ được gọi là HFC-134a (HFC : hiđro flocacbon) được dùng trong các hệ thống làm lạnh. $CH_3 – CHF_2$ được gọi là HFC-152a được dùng rộng rãi trong các thiết bị đẩy khí.

Mặt khác, người ta cũng có thể dùng các hợp chất có liên kết C – Cl nhưng chúng phân huỷ nhanh trong khí quyển. Người ta cũng cải tiến các hợp chất chứa liên kết C – H. Các hợp chất này bị oxi phân huỷ trước khi đạt tới tầng bình lưu. Đó là $CH_3 – CCl_2F$ được gọi là HCFC-141b (HCFC : hiđro cloflocacbon) được dùng hiện nay trong các đệm mút cách nhiệt.

Hai giải pháp vừa nêu trên đây tỏ ra có hiệu quả vì clo khí quyển sau khi đạt được nồng độ cực đại thì giảm dần. Có thể dự đoán rằng nồng độ ozon sẽ trở lại mức của năm 1979 từ nay đến năm 2050. Dưới đây là phản ứng chuyển hóa ozon thành oxi :

$$Cl_2CF_2 \xrightarrow[-65^oC]{h\nu} ClCF_2^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

---

[*] *Như đã biết, ánh sáng tử ngoại có khả năng khơi mào cho phản ứng gốc tự do và ở cường độ mạnh nó cũng có thể gây ung thư da và làm đục thuỷ tinh thể của mắt. Từ lâu Trái Đất luôn được bảo vệ khỏi ánh sáng tử ngoại nhờ tầng ozon (O_3) ở tầng cao khí quyển bao quanh Trái Đất, trong tầng bình lưu cách mặt đất 24 km.*

[**] *Râulen (Frank Sherwood Rowland, sinh 1927), nhà hóa học Hoa Kỳ. Molina (Mario Jose Molina, sinh 1943), nhà hóa học Hoa Kỳ. Crutzen (Paul Crutzen, sinh 1933), nhà hóa học Hà Lan. Crutzen (1970) phát hiện ra rằng N_2O kém hoạt động, sinh ra trong thiên nhiên nhờ vi khuẩn có trong đất rồi bay lên tầng bình lưu, ở đó năng lượng mặt trời phân huỷ N_2O thành hai hợp chất có hoạt tính cao là NO và NO_2. Những hợp chất này làm xúc tác cho phản ứng phân huỷ ozon thành oxi.*

$$O_3 \xrightarrow[-65^oC]{h\nu} O_2 + O^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

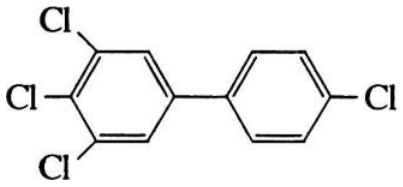
$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

Phương trình tổng cộng:

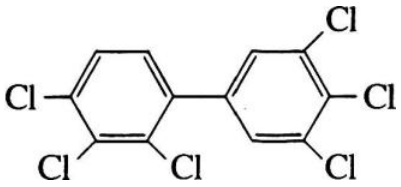
$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

• Các hiđrocacbon thơm policlo hóa

Hiđrocacbon thơm clo hóa, đặc biệt là biphenyl clo hóa được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Trong những năm 1990, hàng năm toàn thế giới sản xuất khoảng một triệu tấn, dưới đây là một số biphenyl policlo (viết tắt là PCB) hóa điển hình :



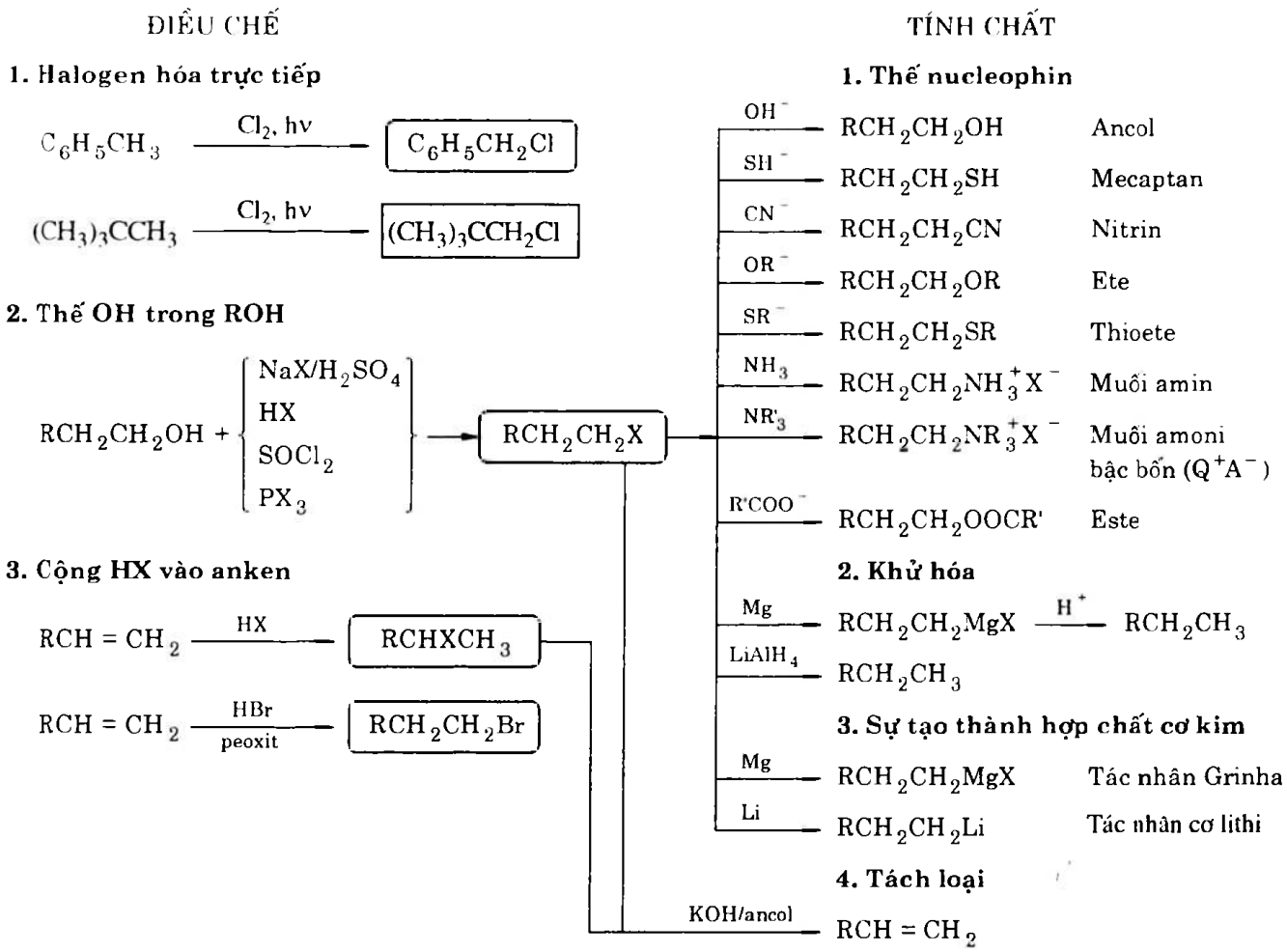
3,4,4',5-Tetraclobiphenyl



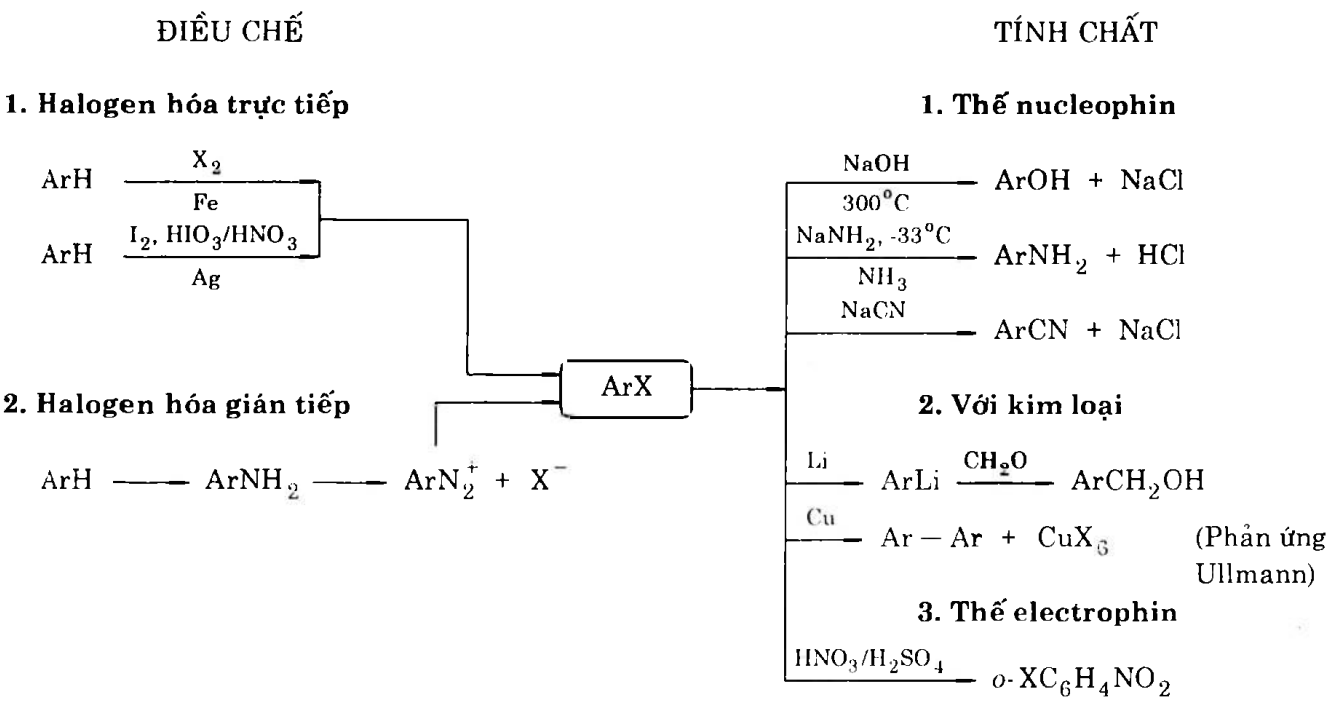
2,3,3',4,4',5-Hexaclobiphenyl

Các PCB thương phẩm, chứa khoảng 132 hợp chất khác nhau. Chúng khó cháy nên được dùng rộng rãi trong công nghiệp điện, trong các tụ điện và máy biến thế. Chúng cũng được dùng trong dầu bôi trơn, chất diệt cỏ, phụ gia chất dẻo, mực, sơn. Chúng rất bền trong tự nhiên. Trước đây do không được bảo quản tốt, chúng lan tỏa trong hệ sinh thái, tập trung ở mức cao trong dây chuyền thức ăn. PCB có tính độc cao. Thí nghiệm trên động vật cho thấy chúng gây nhiều hậu quả như làm mất tính miễn dịch, phá hoại hệ nội tiết. Gần đây, vấn đề được quan tâm nhiều hơn là PCB và các hợp chất có cấu trúc tương tự có phá hủy hocmon động dục của cả nam và nữ không ?

TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC ANKYL HALOGENUA



TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC ARYL HALOGENUA



Chương 9

HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ

Cơ nguyên tố (hay hữu cơ nguyên tố) là ngành hóa học các hợp chất hữu cơ của tất cả các nguyên tố. Các nguyên tố nói ở đây bao gồm hầu hết các nguyên tố trong bảng tuần hoàn trừ các nguyên tố hữu cơ (organogen) cổ điển như cacbon, hiđro, oxi, nitơ, lưu huỳnh, các halogen và các khí trơ. Trong phân tử của hợp chất cơ nguyên tố, nguyên tử của nguyên tố liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon bằng liên kết σ thông thường ở dạng phân cực hoặc ion, và cũng có thể là liên kết nhờ obitan d theo kiểu tạo phức chất.

Hiện nay, hóa học cơ nguyên tố được coi là sự tổ hợp của hai ngành hóa vô cơ và hóa hữu cơ. Theo A.N. Nhexmeianôp[*)], hóa học cơ nguyên tố là đại lục thứ ba của hóa học (hai đại lục đầu là hóa học vô cơ và hóa học hữu cơ).

Liên kết cacbon nguyên tố (kí hiệu là C – E) có đặc tính rất khác nhau và phụ thuộc trước hết vào bản chất của nguyên tố. Tùy thuộc vào đặc tính của liên kết C – E mà người ta chia thành hợp chất cơ kim và cơ phi kim.

Phần lớn các nguyên tố trong bảng tuần hoàn là kim loại cho nên hơn nửa các hợp chất cơ nguyên tố là hợp chất cơ kim, gồm kim loại nhóm I (kể cả kim loại chuyển tiếp) như Li, Na, K, Cu, Ag ... ; kim loại nhóm II như Mg, Cd, Zn, Hg ... ; kim loại nhóm III như Al ... ; kim loại nhóm IV như Pb, Sn ... ; kim loại nhóm VIII như Fe, Ni ...

Trong các hợp chất cơ phi kim, điển hình là hợp chất cơ photpho. Các hợp chất hữu cơ của Si, As, Sb ... được xem là trung gian giữa hợp chất cơ kim và hợp chất cơ phi kim.

A. HỢP CHẤT CƠ KIM

Các kim loại sau đây thường tạo thành dẫn xuất hữu cơ bền vững : các kim loại kiềm như lithi, natri và kali ; các kim loại kiềm thổ như magie, canxi ; nhôm ở nhóm 3 ; thiếc, chì ở nhóm 4 và các kim loại chuyển tiếp như kẽm, cađmi, thủy ngân v.v... Các gốc hữu cơ liên kết với kim loại có thể là ankyl, ankenyl, ankinyl hoặc aryl.

Các hợp chất cơ kim được gọi theo tên gốc hiđrocacbon với tên kim loại và halogenua :

[*)] *Nhexmeianôp A.N. (A.N. Nesmeianov ; 1899-1980) nhà hóa học hữu cơ, Viện sĩ Viện Hàn lâm khoa học Liên Xô, người sáng lập trường phái khoa học Xô Viết về hóa học các hợp chất cơ nguyên tố. Ông nghiên cứu trong lĩnh vực các hợp chất cơ kim, cơ chế phản ứng hữu cơ, các hợp chất xen-uýt, telome hoá. Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học Liên Xô (1951-1961). Giải thưởng nhà nước (1943), giải thưởng Lenin (1966).*

CH_3CH_2Na	$(CH_3)_2Ca$	$(CH_3CH_2)_4Pb$	$CH_2 = CHLi$
Etyl natri	Đimetyl canxi	Tetraetyl chì	Vinyl lithi

CH_3MgBr — Metyl magie bromua

C_6H_5MgBr — Phenyl magie bromua

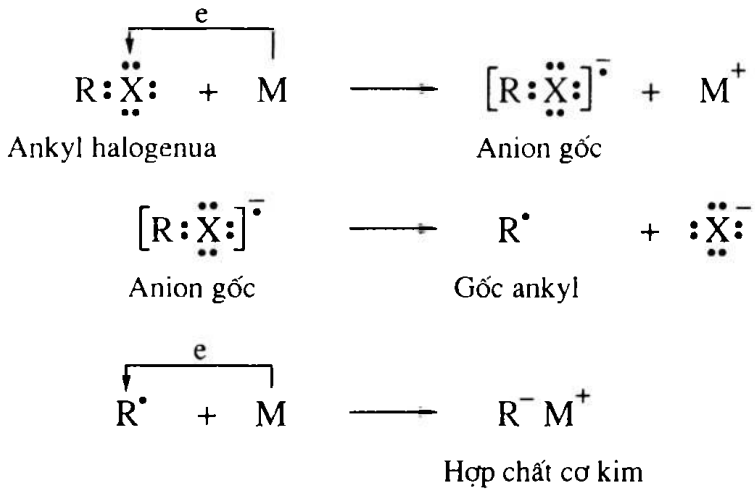
C_6H_5HgCl — Phenyl thủy ngân clorua

CH_3CdCl — Metyl cađmi clorua

).1 Phương pháp điều chế

).1.1 Tác dụng của kim loại với dẫn xuất halogen

Phản ứng của kim loại với dẫn xuất halogen là một phương pháp tiện lợi để điều chế ác hợp chất cơ kim. Sự tạo thành liên kết kim loại – cacbon có thể xảy ra qua giai đoạn tạo nion gốc. Phản ứng bắt đầu bằng sự chuyển dịch electron từ kim loại sang phân tử ankyl alogenua để tạo anion gốc (sự có mặt của ion gốc có thể xác định dễ dàng bằng phương háp cộng hưởng thuận từ electron), rồi phân huỷ thành gốc tự do và ion halogenua ; gốc và on này được hấp phụ trên bề mặt kim loại. Tiếp theo, gốc ankyl nhận electron thứ hai chuyển ành cacbanion, đồng thời cation kim loại đi vào dung dịch tạo thành hợp chất cơ kim :



Dưới đây dẫn ra một số thí dụ cụ thể.

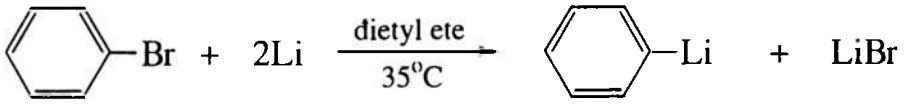
a) Điều chế hợp chất cơ lithi

Hợp chất cơ lithi được điều chế từ dẫn xuất halogen và lithi kim loại trong dung môi te khan. Thí dụ :

$$\underset{\text{Butyl bromua}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Br} + 2Li \xrightarrow[-10^oC]{\text{dietyl ete}} \underset{\substack{\text{Butyl lithi}\\(80 - 90\%)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Li} + \underset{\substack{\text{Lithi}\\\text{bromua}}}{LiBr}$$

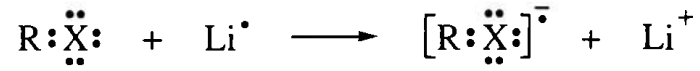
$$\underset{\textit{tert}\text{-Butyl clorua}}{(CH_3)_3CCl} + 2Li \xrightarrow[-30^oC]{\text{dietyl ete}} \underset{\substack{\textit{tert}\text{-Butyl lithi}\\(75\%)}}{(CH_3)_3CLi} + LiCl$$

Không giống như phản ứng tách và phản ứng thế nucleophin, sự tạo thành hợp chất cơ lithi không đòi hỏi halogen phải liên kết với cacbon lai hóa sp^3. Những hợp chất như vinyl halogenua và aryl halogenua, trong đó halogen liên kết với cacbon lai hóa sp^2 phản ứng theo cùng một cách như ankyl halogenua, nhưng kém hơn một chút.



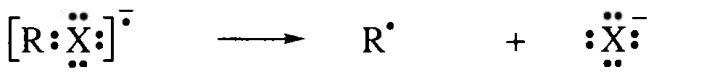
Brombenzen — Phenyl lithi (95 - 99%) — Lithi bromua

Phản ứng với ankyl halogenua xảy ra ở bề mặt kim loại. Đầu tiên, một electron được chuyển từ kim loại đến ankyl halogenua.



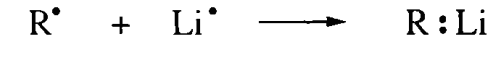
Ankyl halogenua — Anion gốc

Sau khi ankyl halogenua nhận một electron, nó tích điện âm và có một electron lẻ. Đó là anion gốc. Electron lẻ chiếm obitan phản liên kết. Anion gốc này phân thành gốc ankyl và anion halogenua.



Anion gốc — Gốc ankyl — Anion halogenua

Tiếp theo sự phân mảnh, gốc ankyl nhanh chóng kết hợp với một nguyên tử kim loại tạo thành hợp chất cơ kim.



Gốc ankyl — Ankyl lithi

Thứ tự khả năng phản ứng của các ankyl halogenua như sau : RI > RBr > RCl >> RF.

Các hợp chất cơ lithi đôi khi được điều chế trong dung môi hiđrocacbon như pentan và hexan, nhưng đietyl ete được dùng nhiều hơn cả. **Điều đặc biệt quan trọng là dung môi phải khan,** bởi vì khi có mặt vết nhỏ nước hoặc ancol, chúng cũng có thể phản ứng với lithi tạo thành hiđroxit hoặc ankoxit không tan, che phủ bề mặt kim loại, ngăn cản nó phản ứng với ankyl halogenua. Hơn nữa, hợp chất cơ lithi là những bazơ mạnh, phản ứng nhanh cả với những nguồn proton yếu tạo thành ankan.

b) Điều chế hợp chất cơ magie

Hợp chất cơ magie (còn gọi là thuốc thử Grinha) là tác nhân cơ kim quan trọng nhất trong hóa học hữu cơ.

Năm 1899, nhà hóa học Pháp Bacbiê (P. Barbier) đã dùng magie thay cho kẽm trong các hợp chất cơ kẽm điều chế ra hợp chất cơ magie hỗn tạp để tổng hợp ancol từ xeton.

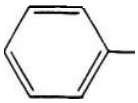
Năm 1900, học trò của Barbier là Grinha*) lần đầu tiên mô tả việc điều chế dung dịch hợp chất cơ magie bằng tương tác của ankyl halogenua với magie trong môi trường ete khan :

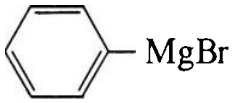
$$R - X + Mg \xrightarrow{\text{ete}} R - MgX$$

(R có thể là nhóm metyl hoặc nhóm ankyl bậc một, bậc hai, bậc ba ; nó cũng có thể là nhóm xicloankyl, ankenyl hoặc aryl.)

Xiclohexyl clorua + Mg $\xrightarrow[35^oC]{\text{đietyl ete}}$

Xiclohexyl magie clorua (96%)



Brombenzen + Mg $\xrightarrow[35^oC]{\text{đietyl ete}}$ 

Phenyl magie clorua (95%)

Đietyl ete khan là dung môi thường dùng cho phản ứng điều chế hợp chất cơ magie. Ete làm bền tác nhân Grinha nhờ tạo phức axit Liuyt – bazơ Liuyt. Đôi khi phản ứng của một dẫn xuất halogen không bắt đầu ngay một cách dễ dàng, nhưng khi phản ứng đã bắt đầu nó phát nhiệt và duy trì nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ sôi của ete (35°C).

Thứ tự khả năng phản ứng của các ankyl halogenua là I > Br > Cl > F và các ankyl halogenua có khả năng phản ứng mạnh hơn aryl và vinyl halogenua. Vì vậy aryl và vinyl clorua không tạo thành thuốc thử Grinha trong đietyl ete. Khi cần điều kiện phản ứng mạnh người ta dùng tetrahiđrofuran (THF) làm dung môi, vì nó có $t_s = 65^oC$, cao hơn t_s của đietyl ete và quan trọng hơn nó tạo phức bền hơn với thuốc thử Grinha, làm tăng tốc độ phản ứng.

$$\underset{\text{Vinyl clorua}}{CH_2=CHCl} \xrightarrow[THF,\ 60^oC]{Mg} \underset{\text{Vinyl magie clorua (92\%)}}{CH_2=CHMgCl}$$

Các tác nhân Grinha tồn tại trong dung dịch ở một hỗn hợp cân bằng của ankyl magie halogenua và điankyl magie :

$$\underset{\text{Ankyl magie halogenua}}{2RMgX} \rightleftharpoons \underset{\text{Điankyl magie}}{R_2Mg} + MgX_2$$

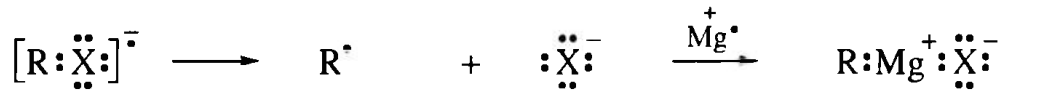
Ankyl magie halogenua thường có mặt với nồng độ lớn hơn điankyl magie, nhưng để cho đơn giản các nhà hóa học hữu cơ biểu diễn tác nhân Grinha như là chỉ có ankyl magie halogenua.

---

*) *Grinha V. (Francois Auguste Victor Grignard ; 1871-1935), nhà hóa học Pháp, đã tìm ra phương pháp điều chế hợp chất cơ magie (còn gọi là tác nhân Grinha) là một tác nhân quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Giải thưởng Noben về hóa học (năm 1912, cùng với Paul Sabatier).*

Việc tạo thành tác nhân Grinha có thể xem như xảy ra tương tự sự tạo thành tác nhân cơ lithi, ngoại trừ mỗi một nguyên tử magie có thể tham gia quá trình chuyển dịch một electron theo hai bước riêng biệt :

Ankyl halogenua — Anion gốc



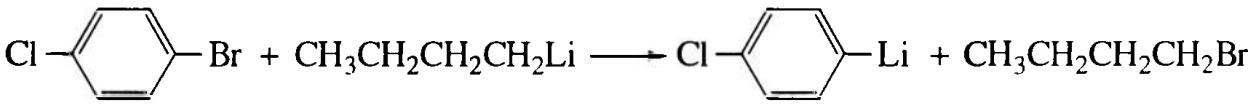
Anion gốc — Gốc ankyl — Ion halogenua — Ankyl magie halogenua

9.1.2 Trao đổi halogen với kim loại

Một số loại hợp chất cơ kim phản ứng dễ dàng với dẫn xuất halogen, khi đó xảy ra sự trao đổi halogen với kim loại :

$$RHal + R'Li \rightleftharpoons Rli + R'Hal$$

Phản ứng này được dùng rất tiện lợi để điều chế các hợp chất cơ kim khó điều chế trực tiếp từ kim loại và dẫn xuất halogen. Đây là một quá trình cân bằng, trong đó sản phẩm có kim loại liên kết với gốc R âm điện hơn được tạo thành ưu tiên. Phản ứng này chỉ cho hiệu suất tốt trong trường hợp các bromua, iođua và chủ yếu được dùng để tổng hợp hợp chất cơ lithi từ các dẫn xuất halogen có khả năng phản ứng tương đối kém như aryl, vinyl hoặc etinyl halogenua. Ta biết rằng chỉ có một số dẫn xuất halogen phản ứng được với lithi kim loại tạo ra hợp chất cơ lithi nhưng butyl lithi có thể phản ứng bình thường với hầu hết các dẫn xuất halogen :



p-Clophenyl lithi

9.1.3 Thế kim loại trong hợp chất cơ kim bằng kim loại khác

Thay thế nguyên tử kim loại trong hợp chất cơ kim bằng kim loại khác là phương pháp chung để điều chế các hợp chất cơ kim có khả năng phản ứng cao, đi từ những hợp chất có khả năng phản ứng kém hơn, thí dụ :

$$(CH_3CH_2)_2Hg + 2\,Na \longrightarrow 2CH_3CH_2Na + Hg$$

$$3(CH_3)_2Hg + 2Al \longrightarrow 2(CH_3)_3Al + 3Hg$$

$$(CH_3)_2Hg + Mg \longrightarrow (CH_3)_2Mg + Hg$$

Ở một chừng mực nhất định, phản ứng này giống như phản ứng dùng kẽm kim loại đẩy đồng ra khỏi muối của nó.

9.1.4 Tác dụng của hợp chất cơ kim với halogenua kim loại

Phương pháp tốt nhất để tổng hợp các hợp chất cơ kim có khả năng phản ứng kém là đi từ hợp chất Grinha và halogenua kim loại :

$$4C_6H_5MgBr + 2PbCl_2 \longrightarrow (C_6H_5)_4Pb + Pb + 4MgClBr$$

Phương pháp này được dùng để điều chế các hợp chất hữu cơ của các nguyên tố sau : Be, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Y, Cr, Pt, v.v...

9.1.5 Tác dụng của hợp chất cơ kim với hiđrocacbon có hiđro linh động

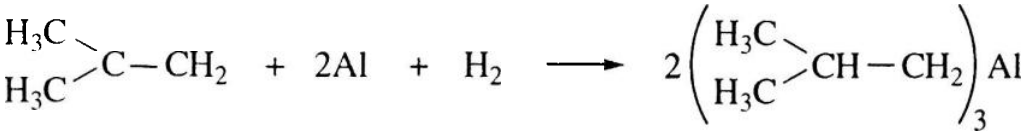
Phương pháp thuận tiện để điều chế một số hợp chất cơ kim là phản ứng của kim loại với các hiđrocacbon có "tính axit" như axetilen và xiclopentađien :

$$CH_3MgBr + CH_3C \equiv CH \longrightarrow CH_4 + CH_3C \equiv CMgBr$$

Phản ứng này có thể xem như là sự tương tác giữa muối của axit rất yếu (metan) với axit mạnh hơn (metylaxetilen).

9.1.6 Cộng kim loại và hiđro vào anken

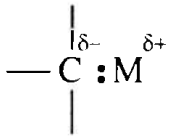
Các hợp chất cơ nhôm có thể được tổng hợp trực tiếp từ nhôm, hiđro và anken tương ứng theo phương trình phản ứng sau :



Triisobutyl nhôm

9.2 Tính chất

Tính chất vật lí và hóa học của các hợp chất cơ kim rất khác nhau vì các liên kết cacbon-kim loại khác nhau về mức độ ion hóa. Các liên kết này có thể chủ yếu là ion, thí dụ trong trường hợp natri axetilua $HC \equiv C^- Na^+$, hoặc chủ yếu là cộng hóa trị, như trong chì tetraetyl $(C_2H_5)_4Pb$. Sự tăng tính dương điện và bán kính cộng hóa trị của kim loại sẽ làm tăng đặc tính ion của liên kết kim loại-cacbon (thí dụ trong các hợp chất hữu cơ của natri). Ngược lại, sự giảm độ dương điện và giảm bán kính cộng hóa trị sẽ làm cho liên kết với kim loại có tính cộng hóa trị nhiều hơn (thí dụ trong các hợp chất cơ silic). Trong các liên kết kim loại-cacbon có tính ion thì cacbon là một đầu âm của lưỡng cực



M : kim loại

Có thể dùng thang độ âm điện hoặc bảng độ ion (%) của liên kết (x. bảng 9.1) để đánh giá mức độ phân cực của mỗi liên kết cacbon-kim loại cho sẵn.

Bảng 9.1 Đặc tính ion của các liên kết cacbon-kim loại

Liên kết	Độ ion (%)	Liên kết	Độ ion (%)
C – K	51	C – Zn	18
C – Na	47	C – Cd	15
C – Li	43	C – Sn	12
C – Ca	43	C – Pb	12
C – Mg	35	C – Hg	9
C – Al	22		

Khả năng phản ứng của các hợp chất cơ kim tăng theo sự tăng độ ion của liên kết cacbon-kim loại. Vì vậy chúng ta không ngạc nhiên khi thấy các hợp chất cơ natri và kali là những hợp chất cơ kim có khả năng phản ứng rất cao và phản ứng theo kiểu dị li (cũng có một số phản ứng đồng li) :

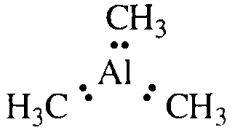
$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{M} \longrightarrow R^- + M^+$$

Chúng tự bốc cháy trong không khí và phản ứng mãnh liệt với nước và cacbon đioxit.

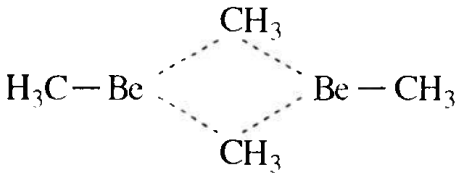
Vì có đặc tính của những hợp chất ion nên các hợp chất cơ kim đó không bay hơi và tan kém trong các dung môi không phân cực. Ngược lại, các hợp chất cộng hóa trị như hợp chất cơ thủy ngân $(CH_3)_2Hg$ có khả năng phản ứng kém hơn nhiều và có thể phản ứng theo cơ chế dị li cũng như theo cơ chế đồng li (thí dụ sự phân hủy nhiệt)

$$R:M \longrightarrow R^\bullet + M^\bullet$$

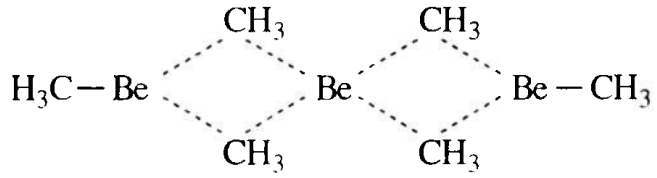
Có những hợp chất cơ kim chứa liên kết C – M mang tính chất cộng hóa trị không trọn vẹn, nghĩa là ở nguyên tử kim loại không có lớp vỏ electron hóa trị đầy đủ thông thường của mình. Thí dụ nguyên tử nhôm trong trimetyl nhôm ở lớp ngoài cùng có chính thức sáu electron.



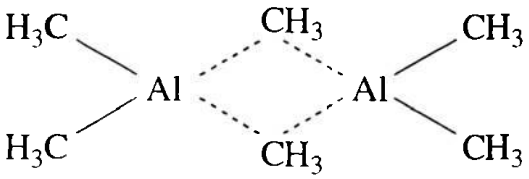
Một số hợp chất cơ kim kiểu này thể hiện khuynh hướng tồn tại ở dạng đime hoặc polime, trong đó các nhóm ankyl hoặc halogen tham gia tạo liên kết cầu nối giữa các kim loại. Thí dụ :



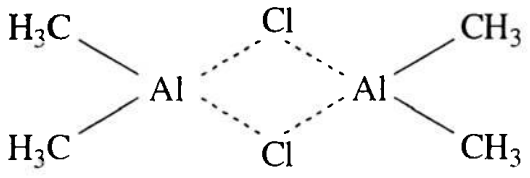
Đimetyl beri
(đime)



Đimetyl beri
(trime)

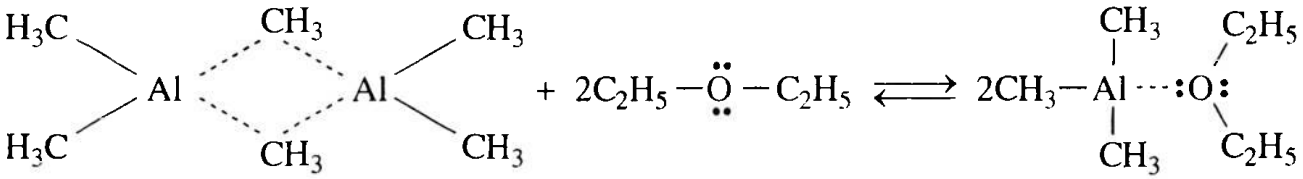


Trimetyl nhôm
(đime)



Đimetyl nhôm clorua
(đime)

Trong các dung môi có cặp electron không phân chia như ete, các đime có thể bị phá vỡ do sự phối trí giữa kim loại và dung môi chiếm ưu thế hơn.



Để minh họa cho khả năng phản ứng phong phú của các hợp chất cơ kim, trên bảng 9.2 dẫn ra những phản ứng của hợp chất cơ kim với các tác nhân khác nhau.

Bảng 9.2 Khả năng phản ứng của các hợp chất cơ kim với những tác nhân khác nhau*)

Hợp chất	$CH_2(C_6H_5)_2$	NH_3	H_2O	HCl (dung dịch nước)	R_2CO	Hợp chất	NH_3	H_2O	HCl (dung dịch nước)	R_2CO
RNa	++	++	++	++	++	RCu		++	++	++
RLi	++	++	++	++	++	RAg				+
RCaHal	++	++	++	++	++	R_2Zn	++	++	++	+
RMgHal	–	++	++	++	++	R_2Cd	+	++	++	+
R_2Be	–		++	++	++	R_2Hg	–	–	++	–
R_3B	–	–	–	+	+	R_4Pb	–	–	++	–
R_3Al	–	++	++	++	+	R_4Sn	–	–	+	–
R_3Ga	–	–	++	++	+	R_3Bi	–	–	++	–
R_3In	–	–	++	++	+	R_3Sb	–	–	–	–
R_3Tl	–	–	++	++	+					

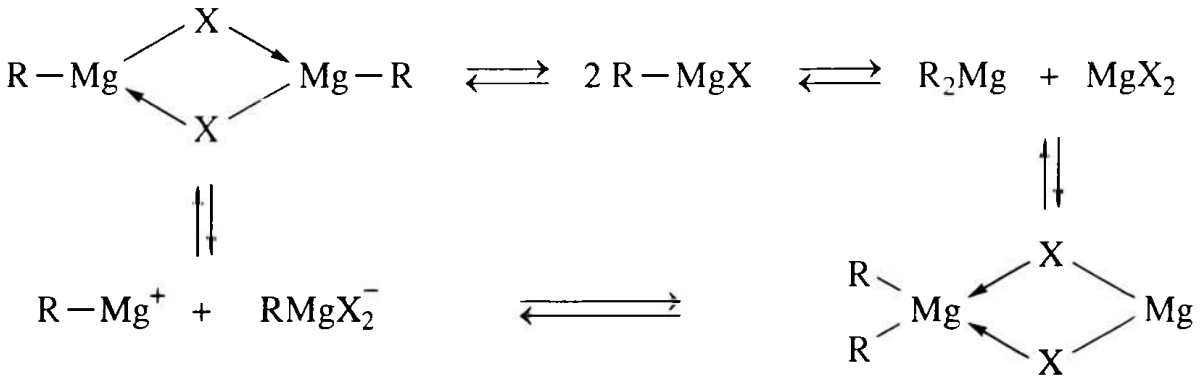
**) Trong bảng, các hợp chất cơ kim được xếp theo thứ tự khả năng phản ứng. Kí hiệu ++ chỉ phản ứng nhanh ở nhiệt độ phòng ; + phản ứng chậm ; – không phản ứng trong điều kiện thường.*

9.3 Hợp chất cơ magie

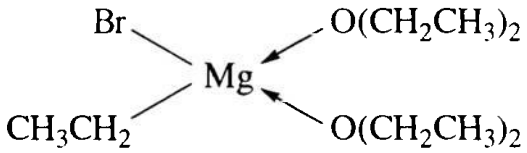
Hợp chất cơ magie được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ để điều chế nhiều loại hợp chất hữu cơ khác nhau.

9.3.1 Cấu tạo của hợp chất cơ magie

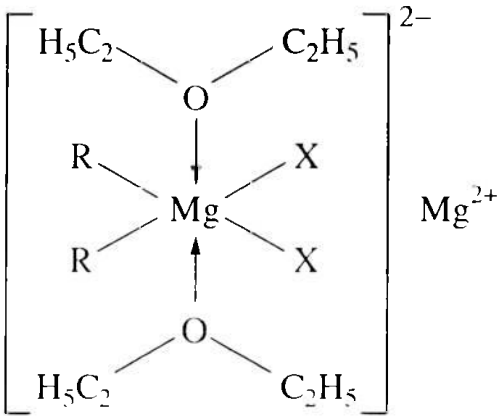
Hiện nay, người ta vẫn biểu diễn dẫn xuất Grinha dưới dạng R – Mg – X. Cấu tạo thực của chúng phức tạp hơn nhiều. Dạng monome này chiếm ưu thế khi ở nồng độ thấp, trong dung môi nucleophin và đối với dẫn xuất bromua, iođua. Khi tăng nồng độ hợp chất cơ magie đối với dẫn xuất clorua thì chúng chuyển sang dạng đime ($R_2Mg_2X_2$) và polime. Trong dung dịch của hợp chất cơ magie trong ete có sự tồn tại cân bằng giữa một số dạng khác nhau với các liên kết cộng hóa trị, liên kết ion và liên kết phức :



Trong dung dịch thuốc thử Grinha, ete không phải là dung môi trơ, ete sonvat hóa hợp chất cơ magie và phát nhiệt (nhiệt sonvat hóa là 6 – 12 kcal/mol) tạo ra eterat phức (theo các dữ kiện phân tích cấu tạo bằng tia Rơnghen) kiểu :



Bằng phương pháp nghiệm sôi, A.P. Terentiev đã xác định rằng thuốc thử Grinha có khối lượng phân tử gấp đôi và khi điện phân có một nửa lượng Mg bám vào catot, ông đã đưa ra một công thức phối trí mới cho hợp chất cơ magie, trong đó nguyên tử magie có số phối trí bằng 6 :



Có thể dùng dung môi tetrahiđrofuran, đimetoxietan thay cho ete.

9.3.2 Tính chất hóa học

Hợp chất cơ magie thuộc loại có khả năng phản ứng cao, liên kết C – Mg dễ đứt ra để tham gia nhiều loại phản ứng khác nhau.

$$R-\vdots MgX \longrightarrow R^- + {}^+MgX$$

a) Phản ứng thế

a_1) Phản ứng với những hợp chất có hiđro linh động

Hợp chất cơ magie có thể phản ứng với các axit yếu như ancol và các amin bậc một, bậc hai. Ta có thể xem đó như là phản ứng trung hòa axit bằng một bazơ mạnh (R^- trong thành phần của RMgHal). Sản phẩm thu được là hiđrocacbon và muối magie.

Phương trình phản ứng tổng quát có dạng :

$$HalMg^+ \quad R^- \quad + \quad \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{A} \longrightarrow RH + A-MgHal$$

Thí dụ :

$$HalMg-R + \begin{cases} HO-H \\ RO-H \\ Hal-H \\ RCOO-H \\ ArO-H \\ RC\equiv C-H \\ H_2N-H \\ RNH-H \end{cases} \longrightarrow RH + \begin{cases} HO-MgHal \\ RO-MgHal \\ Hal-MgHal \\ RCOO-MgHal \\ ArO-MgHal \\ RC\equiv C-MgHal \\ H_2N-MgHal \\ RNH-MgHal \end{cases}$$

Trong các phản ứng trên, hợp chất cơ magie đóng vai trò như một bazơ phản ứng với axit yếu. Đây là phương pháp thuận tiện để thế halogen liên kết với cacbon bằng hiđro, thí dụ trong tổng hợp xiclobutan từ xiclobutyl bromua :

$$\begin{matrix} H_2C-CHBr \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{Mg} \begin{matrix} H_2C-CHMgBr \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix}$$

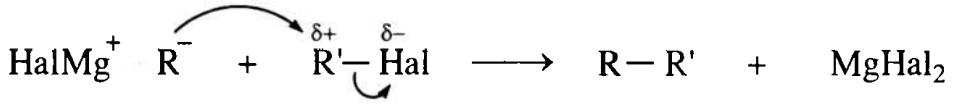
Tsugaep và Xerêvitinôp đã dựa vào các phản ứng trên để đưa ra phương pháp dùng metyl magie iođua CH_3MgI để xác định định tính và định lượng hiđro linh động trong các hợp chất hữu cơ theo thể tích khí metan thoát ra. Có thể dùng phương pháp này để đo độ ẩm các dung môi :

$$CH_3MgI + HOH \longrightarrow CH_4\uparrow + MgI(OH)$$

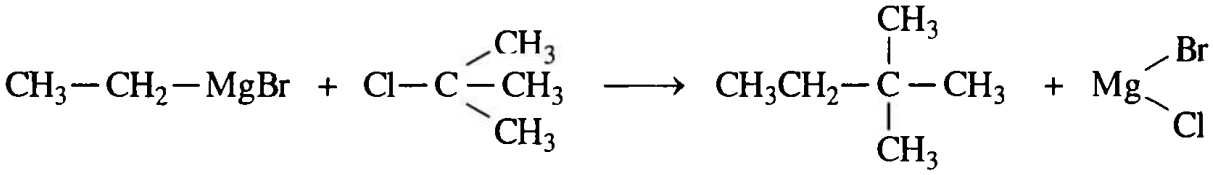
a_2) Phản ứng với những hợp chất chứa halogen

Về nguyên tắc, dẫn xuất Grinha có thể tham gia phản ứng S_N2 như một tác nhân nucleophin R^-.

• Phản ứng với dẫn xuất halogen hình thành ra hiđrocacbon :

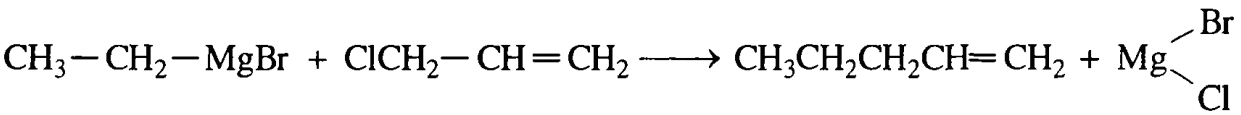


Đây là một phương pháp thuận tiện để tổng hợp hiđrocacbon no bậc bốn :



Etyl magie bromua — *tert*-Butyl clorua — 2,2-Đimetylbutan

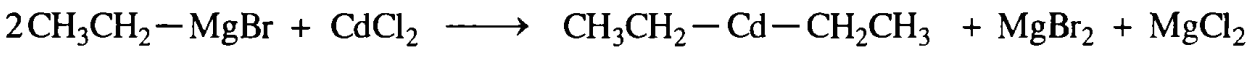
hoặc để tổng hợp hiđrocacbon có nối đôi trong phân tử :



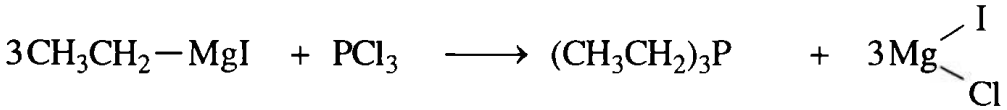
Etyl magie bromua — Alyl clorua — Pent-1-en

• Phản ứng với các halogenua phi kim hay kim loại để hình thành ra các hợp chất cơ phi kim hay cơ kim tương ứng.

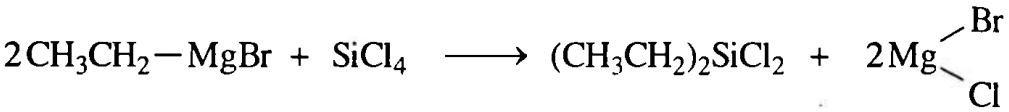
Thí dụ :



Etyl magie bromua — Đietyl cađmi



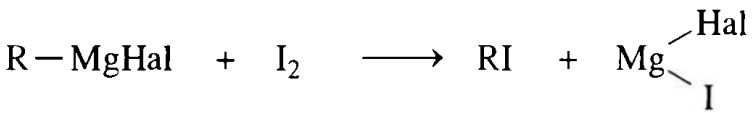
Etyl magie iođua — Trietyl photpho



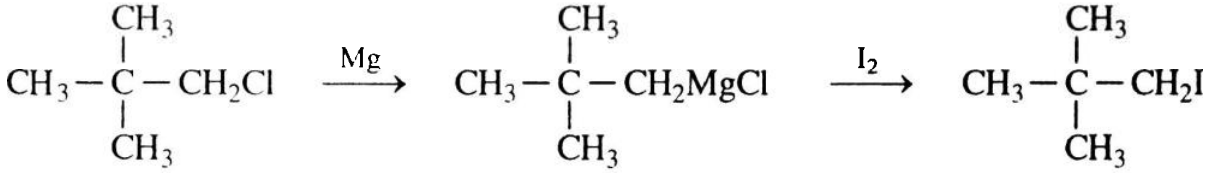
Etyl magie bromua — Đietyl điclo silan

a_3) Phản ứng với halogen và cancogen

• Phản ứng với halogen hình thành dẫn xuất halogen :

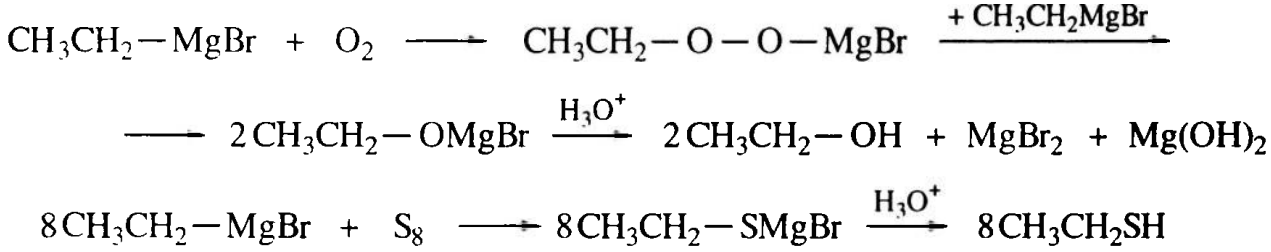


Phản ứng này không có ý nghĩa trong tổng hợp hữu cơ, bởi vì các hợp chất kiểu RHal có thể được điều chế bằng những phương pháp khác thuận lợi hơn. Tuy nhiên, trong trường hợp điều chế dẫn xuất của neopentyl thì phương pháp trên lại cho hiệu suất tốt và dễ thực hiện :

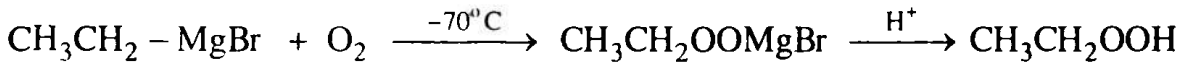


Neopentyl clorua — Neopentyl iođua

• Phản ứng với oxi và lưu huỳnh tạo thành các ancol và thioancol bậc một có cùng số nguyên tử cacbon với hai dẫn xuất Grinha. Thực ra, ở đây phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn : giai đoạn đầu là phản ứng cộng, giai đoạn hai là phản ứng thế. Thí dụ :



Nếu thực hiện phản ứng oxi hóa dẫn xuất Grinha bằng oxi phân tử ở nhiệt độ thấp ta được hiđro peoxit. Thí dụ :

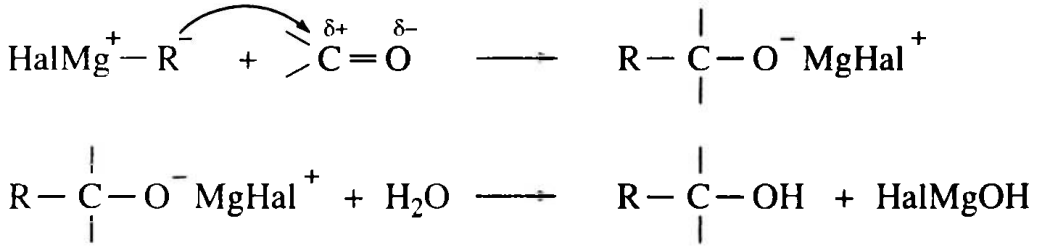


b) Phản ứng cộng

Các hợp chất cơ magie cộng hợp dễ dàng vào các liên kết bội không đối xứng như C = O hay C ≡ N để hình thành các liên kết cacbon – cacbon mới. Phản ứng này có vai trò quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Dưới đây ta sẽ lần lượt xét các phản ứng cộng hợp đó.

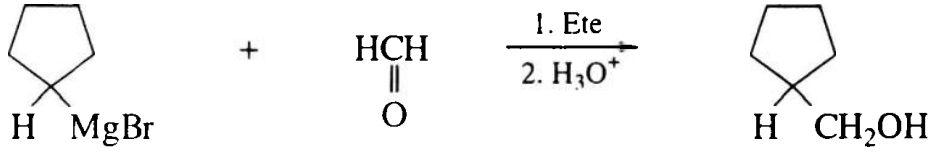
b_1) Phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl $\rangle C=O$

Phản ứng giữa hợp chất cơ kim và nhóm C=O tiến hành qua hai giai đoạn : cacbanion R^- tấn công vào nhóm cacbonyl và thủy phân tiếp theo ancolat sinh ra (x. thêm 10.4.2 và 11.14).



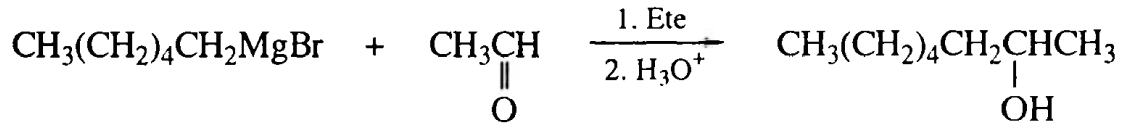
Các anđehit, xeton và anhiđrit cacbonic phản ứng theo đúng sơ đồ này.

• Với fomanđehit cho ancol bậc một



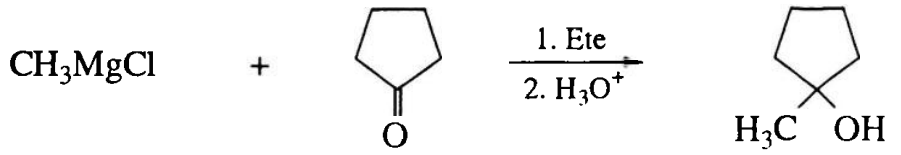
Xiclopentyl magie bromua — Fomanđehit — Xiclopentylmetanol (62 - 64%)

• Với các anđehit khác cho ancol bậc hai

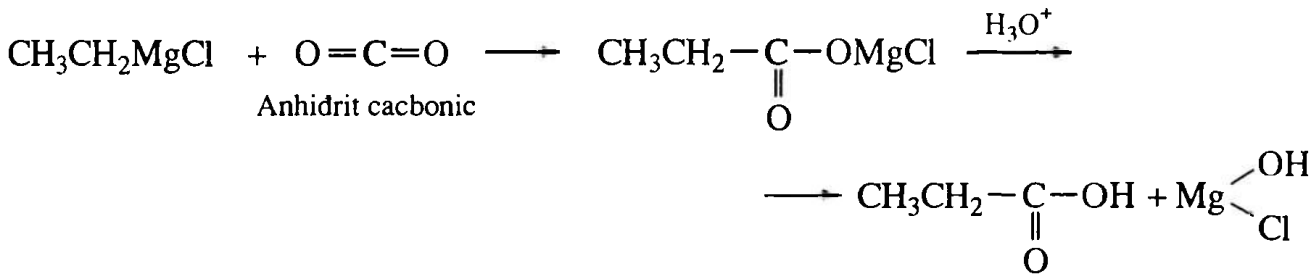


Hexyl magie bromua — Etanal — Octan-2-ol (84%)

• Với các xeton cho ancol bậc ba

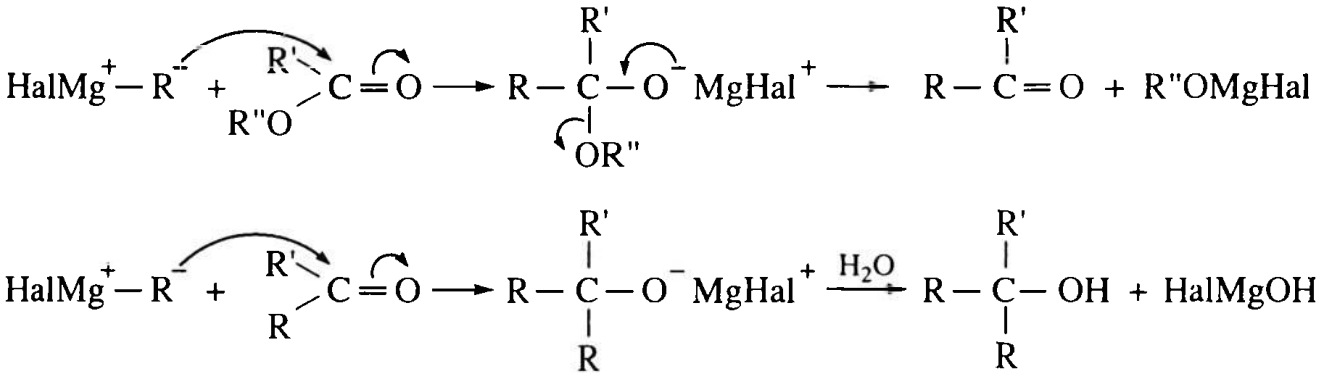


Metyl magie clorua — Xiclopentanon — 1-Metylxiclopentanol (62%)

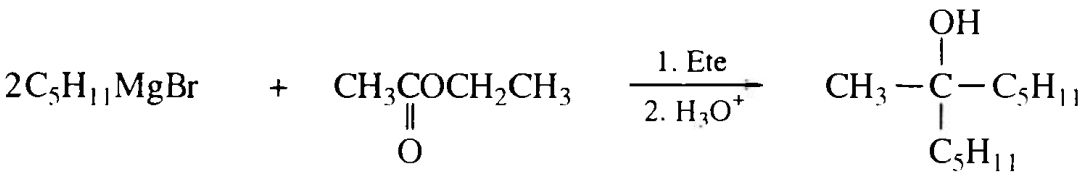


Anhiđrit cacbonic — Axit propionic

• Đối với các este (R – COOR'), thì mới đầu xảy ra phản ứng cộng của hợp chất cơ magie vào nhóm cacbonyl, sau đó tách đi một phân tử magie ancolat và hình thành ra xeton. Nếu có dư hợp chất cơ magie thì xeton này lại phản ứng với hợp chất cơ magie cho ta một ancol bậc ba :

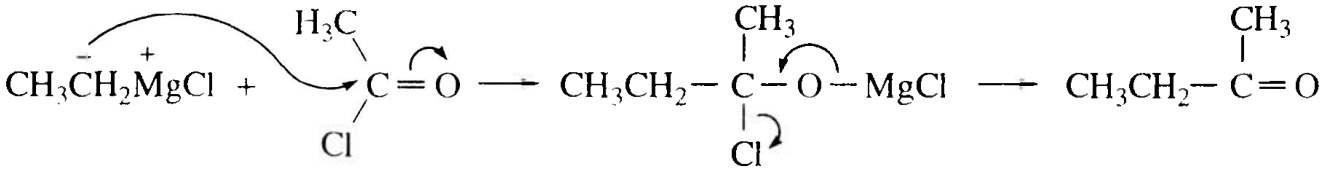


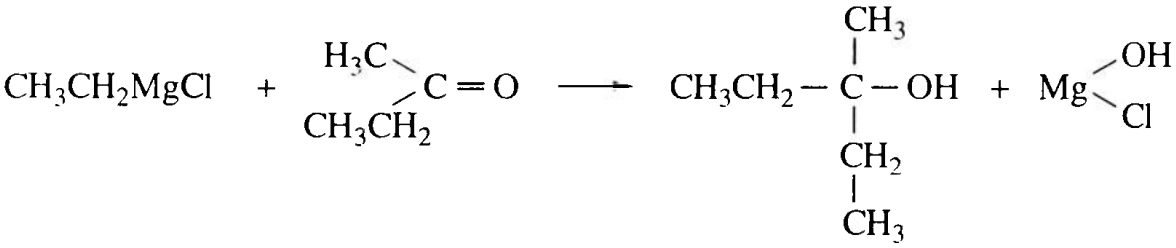
Thí dụ :



Metyldi-*n*-pentylcacbinol

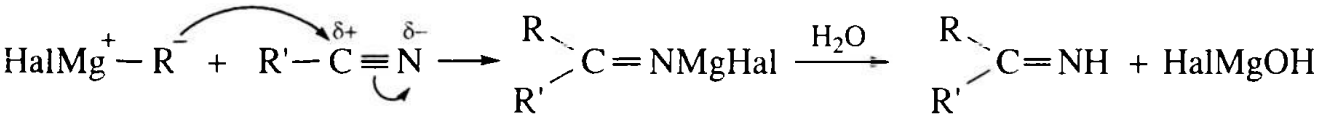
Tương tự như este, các clorua axit phản ứng với hợp chất cơ magie mới đầu cho xeton, rồi cho ancol bậc ba. Thí dụ :





b_2) Phản ứng cộng vào nhóm xian – C ≡ N

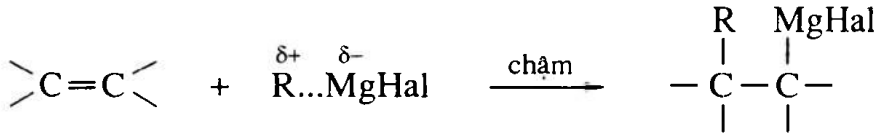
Nhóm xian trong các nitrin R – C ≡ N phản ứng với hợp chất cơ magie tương tự nhóm cacbonyl, thí dụ :

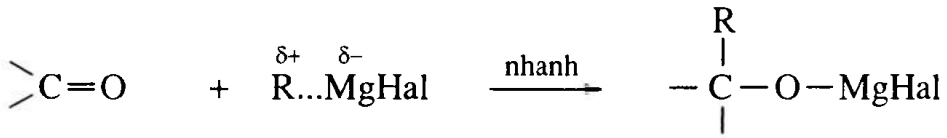


Sau đó imin bị thủy phân dễ dàng tạo thành xeton :

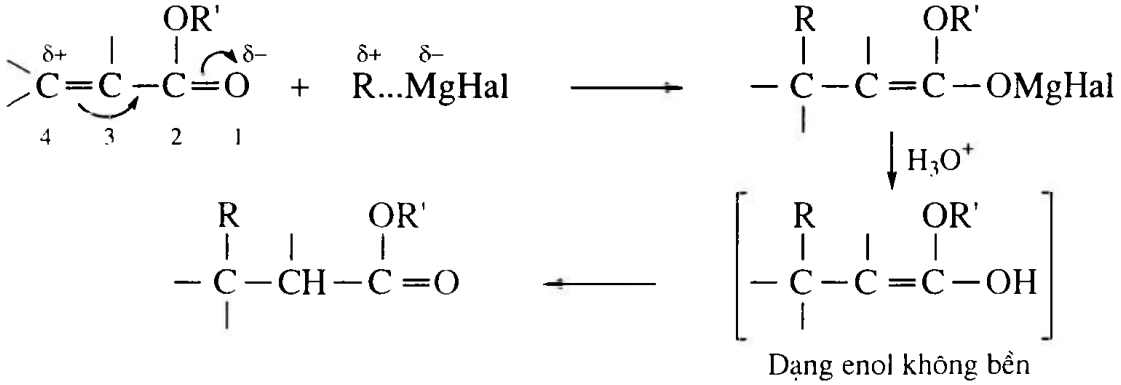
b_3) Phản ứng cộng vào liên kết đôi C = C

So với liên kết C = O, liên kết đôi C = C khó tham gia phản ứng cộng với hợp chất cơ kim hơn :



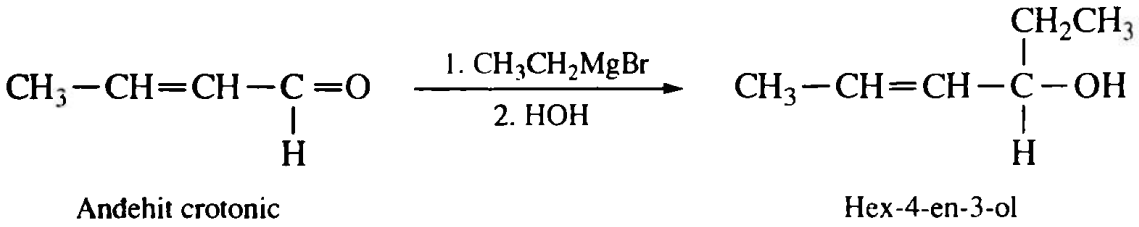


Đó là do nhóm cacbonyl phân cực nhiều hơn so với liên kết C = C. Tuy thế sự cộng hợp vào liên kết đôi có thể thực hiện khi liên kết đó được hoạt hóa bằng một nhóm hút electron. Thí dụ :



Dạng enol không bền

Các phản ứng cộng hợp loại này cũng có thể xảy ra với các anđehit α, β-không no (x. tập 2, chương 11).

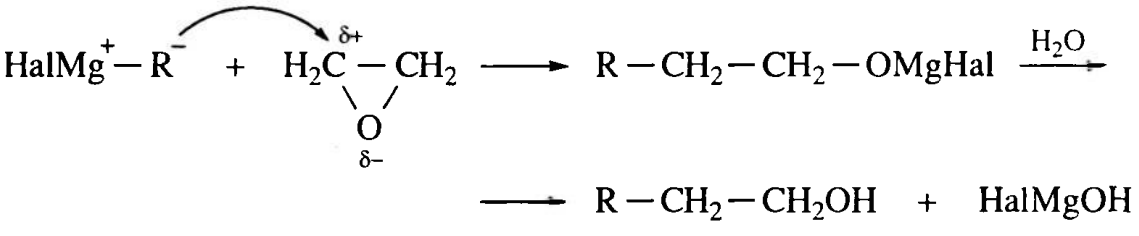


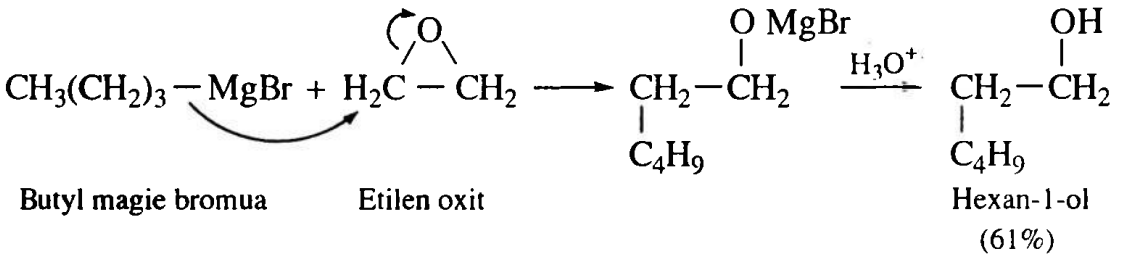
Anđehit crotonic — Hex-4-en-3-ol

b_4) Phản ứng với etilen oxit

Etilen oxit có cấu tạo vòng ba không bền, nó dễ dàng phản ứng với hợp chất cơ magie kèm theo sự mở vòng, tạo ancol bậc một có tăng thêm hai nguyên tử cacbon trong mạch.

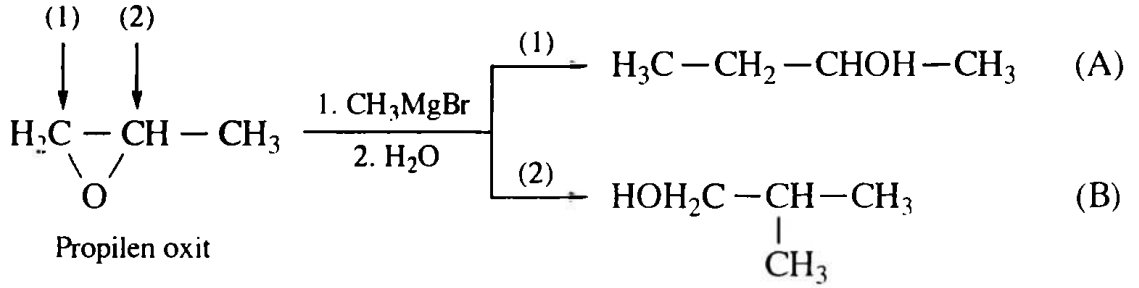
Thí dụ :





Butyl magie bromua — Etilen oxit — Hexan-1-ol (61%)

Với propilen oxit có thể có hai sản phẩm khác nhau : ancol A và ancol B

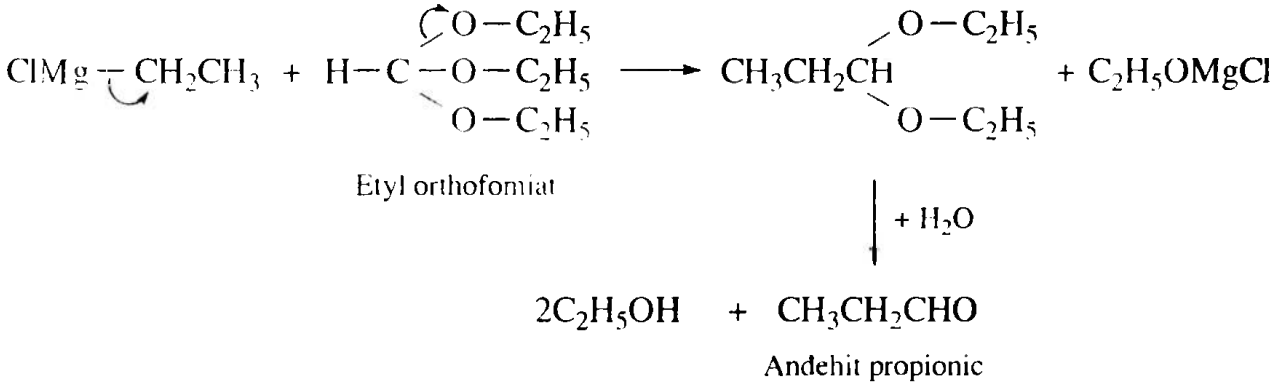


Propilen oxit

Trong trường hợp phản ứng với metyl magie bromua, ta được sản phẩm chính là ancol A (butan-2-ol) do kết quả của sự tấn công vào nhóm CH_2 ít bị án ngữ không gian.

b_5) Phản ứng với etyl orthofomiat

Đây là một phản ứng hơi đặc biệt dùng điều chế anđehit :



9.4 Các hợp chất cơ natri và cơ lithi

Tính chất của các ankyl natri và ankyl lithi có nhiều điểm giống với tính chất của các hợp chất cơ magie, nhưng các dẫn xuất của kim loại kiềm có khả năng phản ứng cao hơn, chúng rất dễ phản ứng với oxi không khí, hơi nước và tác dụng được cả với ete, ankyl halogenua, các hợp chất có hiđro linh động cũng như với các hợp chất có liên kết bội cacbon-cacbon, cacbon-oxi và cacbon-nitơ. Khả năng phản ứng của các hợp chất cơ kim loại kiềm tăng theo thứ tự sau :

$$R - Li < R - Na < R - K$$

Khi được điều chế trong dung môi thích hợp như đietyl ete, hợp chất cơ lithi tạo phức bền với dung môi và đóng vai trò một bazơ mạnh (R^- trong R – Li), phản ứng tức thời với các chất cho proton kể cả các axit yếu như nước và ancol :

$$\underset{\text{Butyl lithi}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Li} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Butan (100\%)}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} + LiOH$$

Đáng chú ý là hợp chất cơ kim loại kiềm có thể tác dụng với những hợp chất có nối đôi C = C hay được hoạt hóa bởi nhóm thế hút electron. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Li + \underset{n \approx 1-4}{nCH_2=CH_2} \xrightarrow{50^oC,\ 200\ atm} \underset{\text{Ankyl lithi}}{CH_3CH_2CH_2CH_2(CH_2-CH_2)_n-Li}$$

Các ankyl lithi cộng vào buta-1,3-đien ở các vị trí 1,4 và 1,2 nhưng nếu phản ứng tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao thì phản ứng cộng vào vị trí 1,4 thuận lợi hơn :

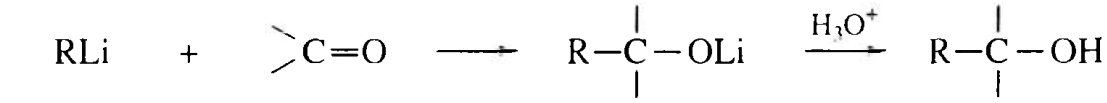
$$C_4H_9Li + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow C_4H_9-CH_2-CH=CH-CH_2-Li$$

$$C_4H_9-CH_2-CH=CH-CH_2-Li + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$

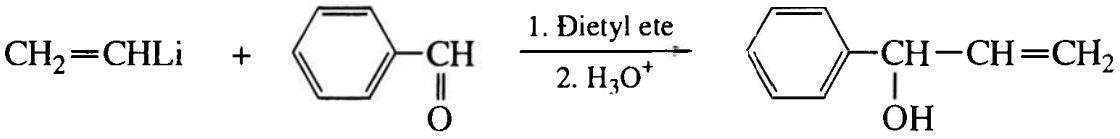
$$C_4H_9-(CH_2-CH=CH-CH_2)_2-Li, \text{ v.v...}$$

Phản ứng trên có ý nghĩa thực tiễn trong việc tổng hợp polibutađien có cấu trúc điều hòa lập thể dùng làm cao su.

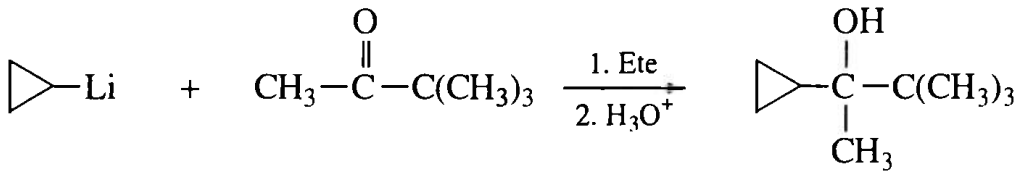
Tương tự tác nhân Grinha, hợp chất cơ lithi phản ứng với andehit cho ancol bậc hai, phản ứng với xeton cho ancol bậc ba :



Ankyl lithi — Anđehit hoặc xeton — Lithi ankoxit — Ancol

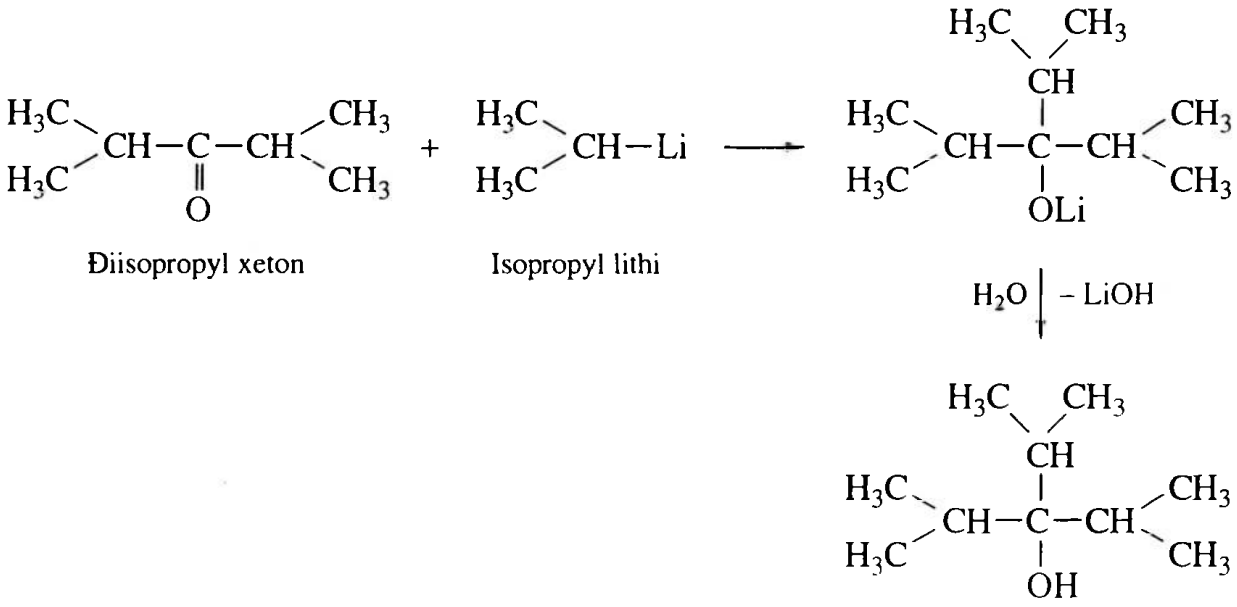


Vinyl lithi — Benzanđehit — 1-Phenylprop-2-en-1-ol (76%)



Xiclopropyl lithi — 3,3-Đimetylbutan-2-on — 2-Xiclopropyl-3,3-đimetylbutan-2-ol (71%)

Khác với hợp chất cơ magie, hợp chất cơ kim loại kiềm có thể cộng vào hợp chất cacbonyl và hình thành ra ancol bậc ba có độ phân nhánh cao. Chẳng hạn, triisopropylcacbinol có thể được điều chế từ điisopropyl xeton và isopropyl lithi :



Điisopropyl xeton — Isopropyl lithi — Triisopropyl cacbinol

Ta không thể tổng hợp ancol đó bằng phương pháp cơ magie vì xeton bị hợp chất cơ magie khử hóa.

9.5 Hợp chất cơ kẽm

Ta có thể điều chế hợp chất cơ kẽm bằng cách cho ankyl halogenua tác dụng với kẽm hoặc hợp kim của kẽm với đồng. Thí dụ :

$$2CH_3CH_2I + 2Zn \longrightarrow 2CH_3CH_2ZnI \longrightarrow \underset{\text{Đietyl kẽm}}{(CH_3CH_2)_2Zn} + ZnI_2$$

Nếu dùng một lượng dư kẽm ta được ankyl kẽm halogenua :

$$\underset{\text{dư}}{CH_3CH_2I + Zn} \longrightarrow \underset{\text{Etyl kẽm iođua}}{CH_3CH_2ZnI}$$

Phương pháp khác dùng để điều chế hợp chất cơ kẽm là đi từ hợp chất cơ thủy ngân và kẽm kim loại :

$$\underset{\text{Đietyl thủy ngân}}{(CH_3CH_2)_2Hg} + Zn \longrightarrow \underset{\text{Đietyl kẽm}}{(CH_3CH_2)_2Zn} + Hg$$

Về tính chất hóa học, các hợp chất cơ kẽm hoàn toàn giống hợp chất cơ magie, nhưng trơ hơn hợp chất cơ magie. Hợp chất cơ kẽm không phản ứng với CO_2 ở điều kiện thường.

Trên cơ sở các hợp chất cơ kẽm người ta tổng hợp được nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau :

a) Tổng hợp ancol bậc một từ anđehit fomic

$$(CH_3)_2Zn + CH_2=O \longrightarrow [CH_3CH_2-OZnCH_3] \xrightarrow[-ZnOHCH_3]{+H_2O} CH_3CH_2OH$$

b) Tổng hợp ancol bậc hai từ anđehit

$$(CH_3)_2Zn + CH_3CH=O \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_3CH-CH_3 \\ | \\ OZnCH_3 \end{matrix}\right] \xrightarrow[-ZnOHCH_3]{+H_2O} \begin{matrix} CH_3CHCH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Ancol isopropylic

Và từ etyl fomiat :

$$2(CH_3)_2Zn + CH_3CH_2OCH=O \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_3CH-CH_3 \\ | \\ OZnCH_3 \end{matrix}\right] \xrightarrow[-ZnOHCH_3]{+H_2O} \begin{matrix} CH_3CHCH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$$

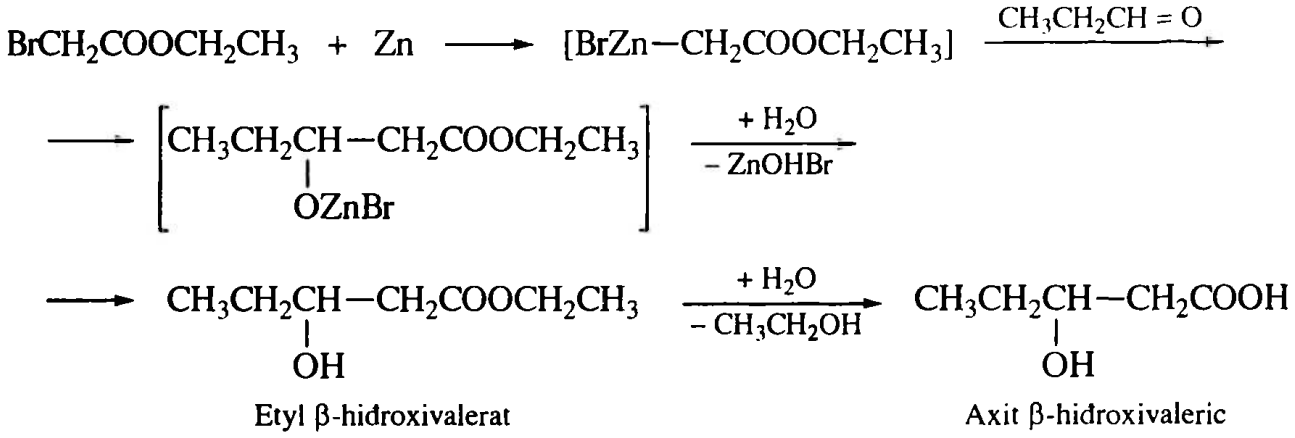
Ancol isopropylic

c) Tổng hợp ancol bậc ba từ xeton

$$(CH_3)_2Zn + \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C=O \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H_3C-C-CH_3 \\ | \\ OZnCH_3 \end{matrix}\right] \xrightarrow[-ZnOHCH_3]{+H_2O} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H_3C-C-CH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$$

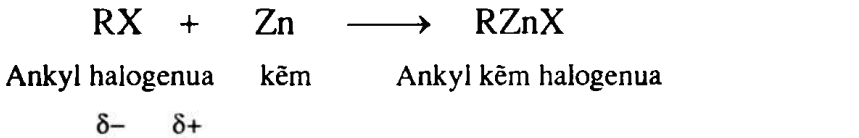
Ancol *tert*-butylic

d) Tác dụng của anđehit hoặc xeton với kẽm và este của các axit α-halogen thế ta được β-hiđroxiaxit (phản ứng Refomatski) :

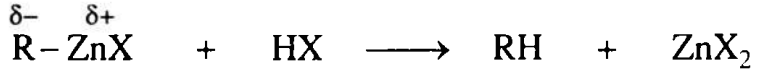


Etyl β-hiđroxivalerat — Axit β-hiđroxivaleric

e) Các hợp chất cơ kẽm là chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ ; trong môi trường axit, kẽm khử ankyl halogenua đến các ankan tương ứng :

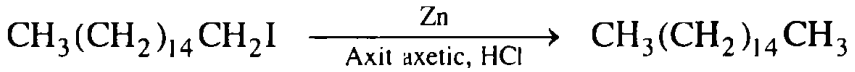


Ankyl halogenua — kẽm — Ankyl kẽm halogenua



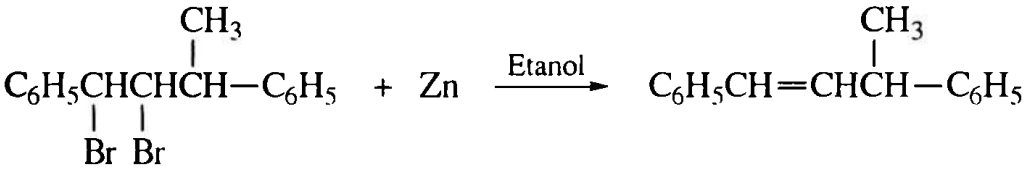
Ankyl kẽm halogenua — Axit — Ankan — Muối kẽm

Thí dụ :



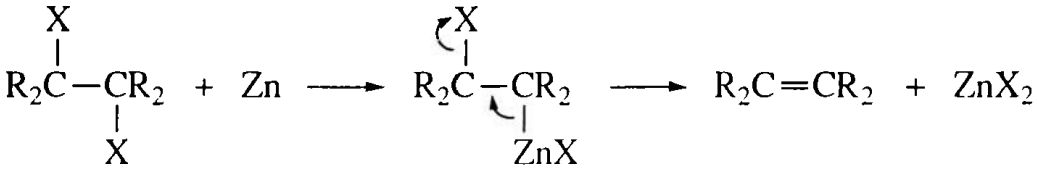
1-Iođhexađecan — Hexađecan (85%)

Với tác dụng của kẽm, hợp chất *vic*-đihalogen bị đehalogen hóa tạo thành anken :



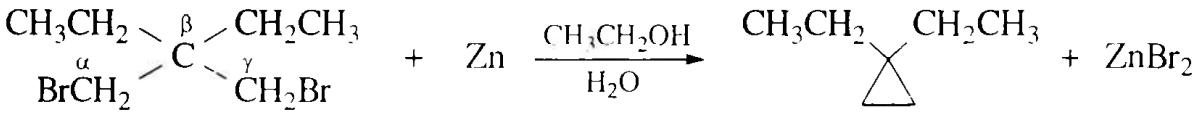
1,2-Đibrom-1,3-diphenylbutan — 1,3-Điphenylbut-1-en (89%)

Cơ chế của phản ứng tách β này như sau :



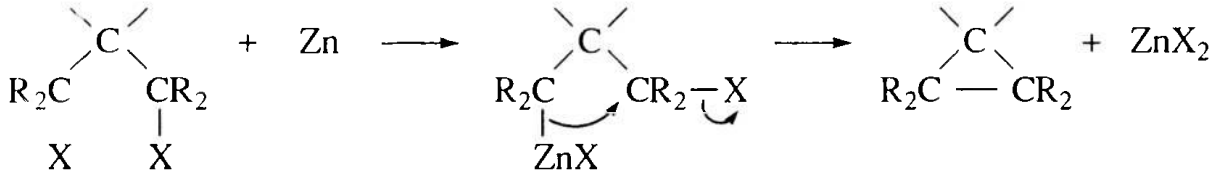
Hợp chất *vic*-đihalogen — β-Haloankyl kẽm halogenua — Anken

Đối với hợp chất 1,3-đihalogen sẽ xảy ra phản ứng tách γ tạo dẫn xuất xiclopropan :



3,3-Đi(brommetyl)pentan — 1,1-Đietylxiclopropan (92%)

Trong các phản ứng đóng vòng này có sự tạo thành hợp chất trung gian cơ kẽm, và liên kết cacbon-kẽm phân cực đóng vai trò tác nhân nucleophin nội phân tử, thay thế cho halogen của cacbon gần đó.

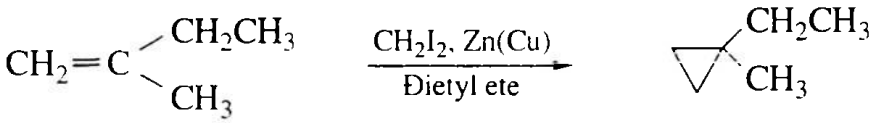


Xiclopropan còn có thể được tổng hợp bằng một phản ứng khác có liên quan đến tác nhân cơ kẽm. Cặp kim loại kẽm–đồng [Zn(Cu)], là kẽm mà bề mặt được hoạt hóa với một ít đồng, tác dụng với điiodmetan trong ete cho dung dịch chứa iodmetyl kẽm iotua, ICH_2ZnI.

$$ICH_2I + Zn \xrightarrow[Cu]{\text{Đietyl ete}} ICH_2ZnI$$

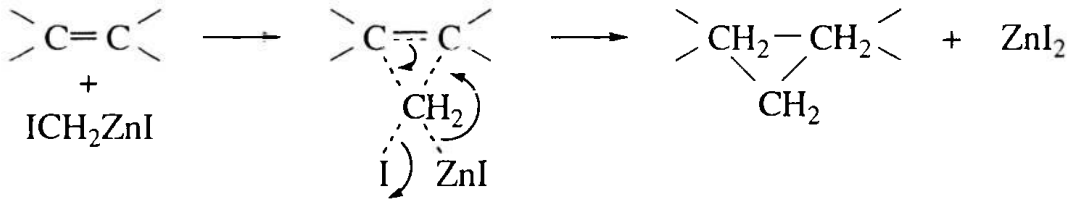
Điiodmetan — Iodmetyl kẽm iodua

Khi thêm anken vào dung dịch iodmetyl kẽm iodua trong ete, sẽ tạo thành xiclopropan :



2-Metylbut-1-en — 1-Etyl-1-metylxiclopropan (79%)

Phản ứng hình như xảy ra nhờ sự di chuyển nhóm metylen (CH_2) từ hợp chất cơ kẽm đến anken :



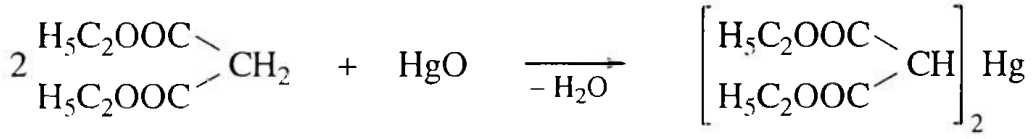
Trạng thái chuyển tiếp

9.6 Hợp chất cơ thủy ngân

9.6.1 Phương pháp điều chế

a) Phản ứng thủy ngân hóa

Đây là phương pháp quan trọng để tổng hợp các hợp chất cơ thủy ngân, đặc biệt là dãy thơm. Để đưa thủy ngân vào phân tử người ta thường hay dùng thủy ngân axetat và thủy ngân oxit. Trong dãy mạch thẳng chỉ có các hợp chất chứa hiđro linh động như các este malonic, xianaxetic, axetoaxetic và nitroaxetic là có thể bị thủy ngân hóa :



Este malonic — Đimalonyl thủy ngân

Các hiđrocacbon thơm như benzen chẳng hạn rất khó bị thủy ngân hóa. Trái lại, phenol và các amin thơm được thủy ngân hóa rất dễ dàng.

b) Tác dụng của hỗn hống natri với ankyl halogenua

Phương pháp này được dùng để điều chế các điankyl hoặc điaryl thủy ngân với lượng lớn. Thí dụ :

$$2CH_3CH_2-I \xrightarrow{Na/Hg} CH_3CH_2-Hg-CH_2CH_3 + 2NaI$$

Đietyl thủy ngân

$$2C_6H_5-Br \xrightarrow[140-150^oC]{Na/Hg} C_6H_5-Hg-C_6H_5 + 2NaBr$$

Điphenyl thủy ngân

c) Tác dụng của hợp chất cơ magie với thủy ngân clorua

Phương pháp này thường được dùng tổng hợp các hợp chất cơ thủy ngân kiểu R – Hg – Cl cũng như các hợp chất cơ thủy ngân thế hoàn toàn. Thí dụ :

$$CH_3CH_2MgCl + HgCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{} CH_3CH_2HgCl$$

Etyl thủy ngân clorua

$$2CH_3MgI + HgCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2,-MgI_2]{\text{đun lâu}} (CH_3)_2Hg$$

Đimetyl thủy ngân

Etyl thủy ngân clorua là một chất diệt nấm quan trọng được dùng để xử lí hạt giống.

d) Đi từ hợp chất điazoni thơm

Tác dụng của bột đồng với muối aryl điazoni (A.N. Nhexmeianop)

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv NHgCl_3^- + 2Cu \longrightarrow ArHgCl + N_2 + 2CuCl$$

$$2Ar-\overset{+}{N}\equiv NHgCl_3^- + 6Cu + 6NH_3 \longrightarrow Ar_2Hg + 2N_2 + 6CuClNH_3 + Hg$$

Bằng phương pháp này người ta có thể tổng hợp (từ amin tương ứng) một hợp chất cơ thủy ngân thơm bất kì.

e) Cộng các hợp chất cơ thủy ngân vào hiđrocacbon không no

e_1) Cho etilen tác dụng với thủy ngân nitrat trong môi trường kiềm và chế hóa tiếp theo bằng kali clorua ta được β-hiđroxietyl thủy ngân clorua :

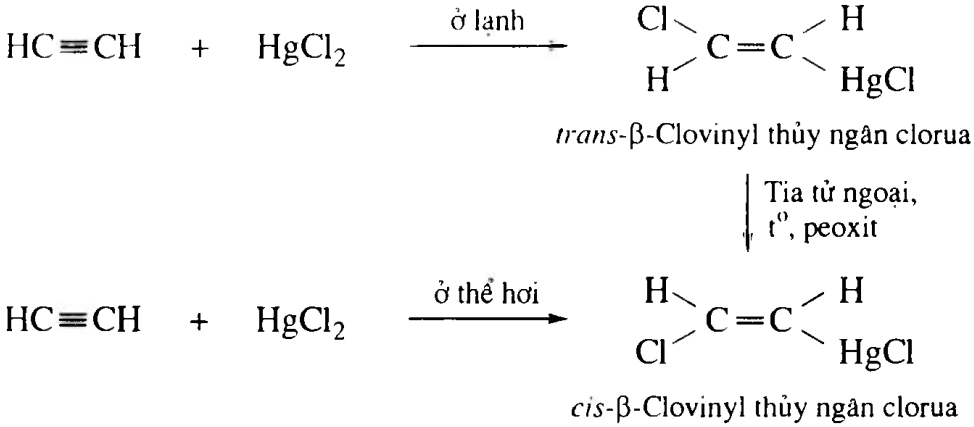
$$CH_2=CH_2 + Hg(NO_3)_2 \xrightarrow[2.\,KCl]{1.\,KOH} CH_2OHCH_2HgCl$$

e_2) Thủy ngân axetat có thể cộng hợp vào phân tử vinyl axetat tạo thành β-oxoetyl thủy ngân axetat :

$$\underset{\text{Vinyl axetat}}{CH_2=CH-OCOCH_3} + Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow[-CH_3COOH]{H_2O} \left[CH_3COO-Hg-CH_2CH\begin{matrix}OCOCH_3\\OH\end{matrix}\right]$$

$$\xrightarrow[-CH_3COOH]{} (CH_3COO-Hg-CH_2CHO) \xrightarrow[-CH_3COOH]{HCl} Cl-Hg-CH_2CHO$$

e_3) Khi cho thủy ngân (II) clorua cộng vào axetilen ta được *cis-* hoặc *trans*-β-clovinyl thủy ngân clorua tùy theo điều kiện tiến hành phản ứng :



Đồng phân *trans-* có thể chuyển hóa thành đồng phân *cis-* khi chiếu tia tử ngoại hoặc khi đun nóng có mặt peoxit.

9.6.2 Tính chất hóa học

Như đã nói đến ở trên, các hợp chất cơ thủy ngân thế hoàn toàn R_2Hg có đặc tính của những chất bền, không mang tính chất ion. Hợp chất RHgHal cũng rất bền vững.

Do khả năng phản ứng kém, các hợp chất cơ thủy ngân ít được dùng trong tổng hợp hữu cơ. Chúng bền dưới tác dụng của nước và chỉ bị phân hủy dưới tác dụng của axit mạnh, thí dụ :

$$(CH_3)_2Hg + HCl \longrightarrow CH_3HgCl + CH_4$$

$$HOCH_2CH_2HgCl + HCl \longrightarrow HOCH_2CH_3 + HgCl_2$$

Hợp chất cơ thủy ngân không tác dụng với xeton và tác dụng khó khăn với clorua axit. Tuy vậy, chúng lại tác dụng dễ dàng với halogen :

$$C_6H_5HgCl + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HgClBr$$

và với một số hợp chất halogenua vô cơ :

$$C_6H_5HgCl + AsCl_3 \longrightarrow C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

Các hợp chất cơ thủy ngân, đặc biệt là những dẫn xuất ankyl bay hơi (thí dụ $(CH_3)_2Hg$) là những chất rất độc.

9.7 Hợp chất cơ thiếc

9.7.1 Phương pháp điều chế

a) Tác dụng của dẫn xuất Grinha với thiếc clorua

Phương pháp này có tầm quan trọng bậc nhất và được dùng để tổng hợp các tetraankyl thiếc :

$$4CH_3CH_2MgCl + SnCl_4 \longrightarrow (CH_3CH_2)_4Sn + 4MgCl_2$$

Etyl magie clorua — Tetraetyl thiếc

b) Phân hủy tetraankyl thiếc bằng halogen

Khi phân hủy tetraankyl thiếc bằng halogen ta được ankyl thiếc halogenua :

$$(CH_3)_3Sn-CH_3 \xrightarrow{Br_2} (CH_3)_3SnBr + CH_3Br$$

Tetrametyl thiếc — Trimetyl thiếc bromua

c) Tác dụng của hợp chất cơ thủy ngân với thiếc (II) clorua

Các hợp chất cơ thủy ngân thường được dùng rộng rãi trong tổng hợp các hợp chất cơ thiếc thuộc dãy thơm :

$$(C_6H_5)_2Hg + SnCl_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2SnCl_2 + Hg$$

Điphenyl thủy ngân — Điphenyl thiếc điclorua

9.7.2 Tính chất hóa học

Các ankyl hoặc aryl thiếc clorua dễ dàng bị thủy phân bởi amoniac hoặc kiềm :

$$(CH_3CH_2)_3SnCl \xrightarrow[-NaCl]{NaOH} (CH_3CH_2)_3SnOH$$

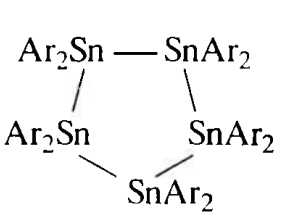
Trietyl thiếc clorua — Trietyl thiếc hiđroxit

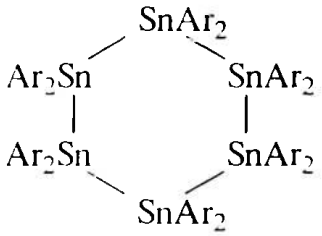
Trietyl thiếc hiđroxit có đặc tính bazơ rõ rệt : dung dịch nước của nó có phản ứng kiềm, với các axit nó tạo thành muối.

Đun nóng trietyl thiếc clorua với natri kim loại ta được hexaetylđistanan:

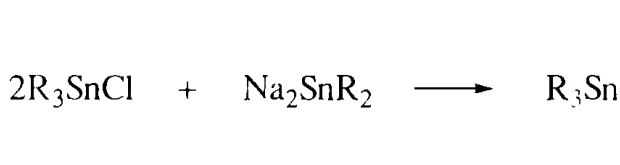
$$2(CH_3CH_2)_3SnCl \xrightarrow[-2NaCl]{2Na} (CH_3CH_2)_3Sn-Sn(CH_2CH_3)_3$$

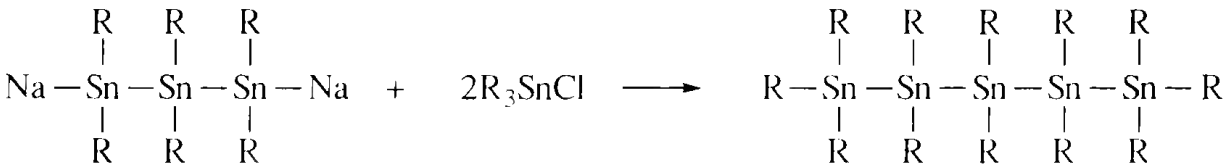
Khi cho R_3SnCl tác dụng với R_3SnNa sẽ hình thành ra hexaankylđistanan $R_3Sn - SnR_3$. Khác với hexaaryletan $Ar_3C - CAr_3$ các hợp chất tương tự của thiếc không phân li thành gốc tự do. Các mạch dài hơn của nguyên tử thiếc thường ít bền, chúng được tạo thành khi khử R_2SnCl_2, còn khi khử Ar_2SnCl_2 ta lại được các hợp chất vòng :





Khi cho các dẫn xuất đinatri và dẫn xuất clorua của thiếc tác dụng với nhau ta được các mạch dài từ ba đến năm nguyên tử thiếc :





Một số hợp chất cơ thiếc, nhất là các hợp chất kiểu R_3SnX (X - anion) được dùng làm chất chống nấm bệnh cho cây trồng và cho gia súc, gia cầm. Ngoài ra, các hợp chất cơ thiếc thuộc dãy béo còn được dùng làm chất ổn định trong kĩ thuật cao phân tử.

9.8 Hợp chất cơ kim của kim loại chuyển tiếp

9.8.1 Phức π của kim loại chuyển tiếp

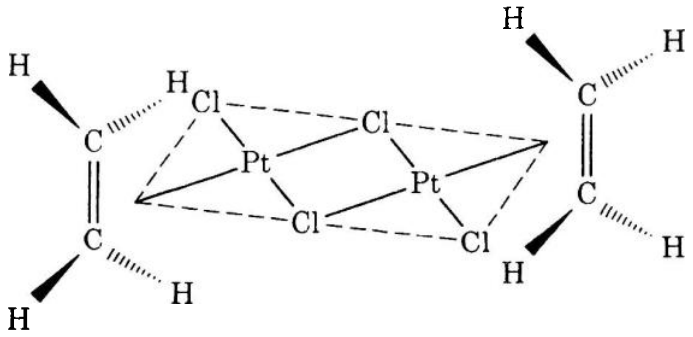
Như đã biết, các nguyên tố không chuyển tiếp tạo thành hợp chất cơ kim với anken trong đó liên kết C – M phụ thuộc vào vị trí kim loại trong bảng tuần hoàn các nguyên tố :

Các kim loại kiềm có tính bazơ mạnh (thí dụ kali) liên kết với nguyên tử cacbon của gốc ankyl chủ yếu bằng liên kết ion (R^-M^+).

Các kim loại nặng của những chu kì dưới (thí dụ thủy ngân) tạo liên kết cộng hóa trị kim loại – cacbon. Các nguyên tố chuyển tiếp tạo phức π bền với các hợp chất chưa no và hợp chất thơm (với hệ các electron π), bằng cách nhận electron từ obitan phân tử π vào các obitan trống (n – 1)d. Kết quả là các nguyên tử tự do có cấu hình electron bền.

Phức *trans*-điclo-điclo-bis-etilen-điplatin (II) đối xứng

Phức *trans*-điclo-điclo-bis-etilen-điplatin (II) đối xứng là một thí dụ cổ điển, trong đó mỗi nguyên tử platin được bao quanh bởi cấu hình vuông phẳng của các phối tử :

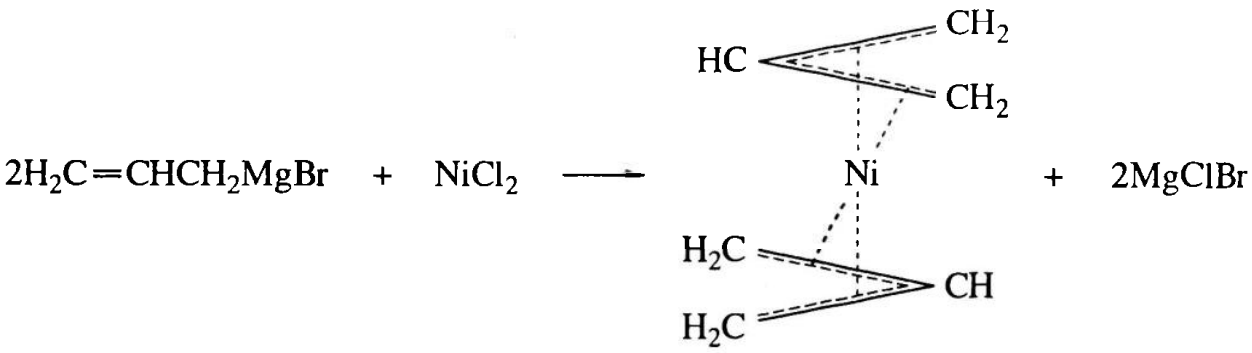


Phân tử etilen với nối đôi của nó tham gia vào việc tạo liên kết với kim loại được phân bố thẳng góc với mặt phẳng kim loại – halogen. Liên kết phối trí σ platin – etilen là do sự xen phủ các obitan tự do dsp^2 của platin với obitan phân tử π 2p của etilen có chứa hai electron. Do tạo phức mà etilen không còn khả năng tham gia một số phản ứng điển hình, chẳng hạn không bị hiđro hóa, trơ đối với phản ứng tổng hợp đien.

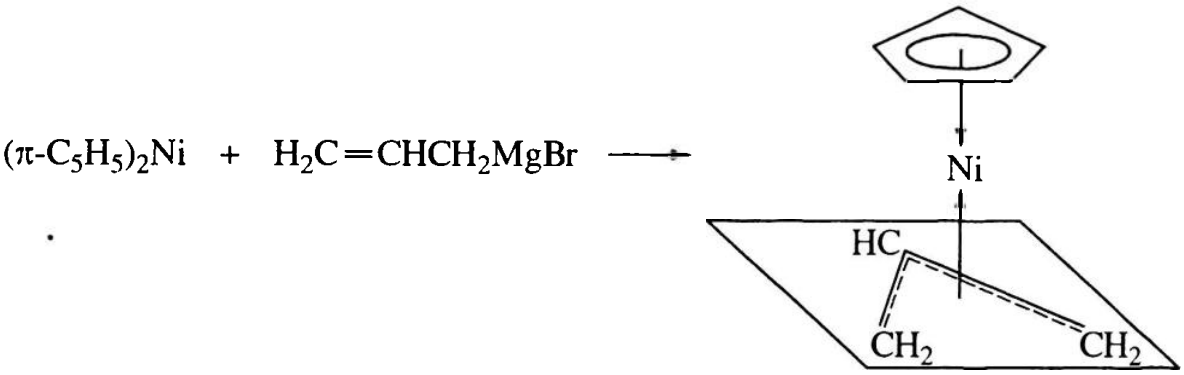
Phức π- alyl (hay π-enyl)

Phức π-alyl gồm có gốc alyl liên kết với kim loại chuyển tiếp. Nó được dùng làm xúc tác cho các phản ứng khác nhau, thí dụ đồng phân hóa, oxi hóa và polime hóa anken. Các phức π-alyl là cơ sở cho các phản ứng đồng thể chọn lựa 1,3-đien và anken.

Phức π-alyl "thuần túy" được điều chế bằng cách cho halogenua kim loại phản ứng với hợp chất cơ magie : thí dụ với alyl magie bromua vừa mới điều chế ở – 10°C :



Bằng phương pháp này người ta có thể điều chế được phức π-alyl hỗn tạp, thí dụ :

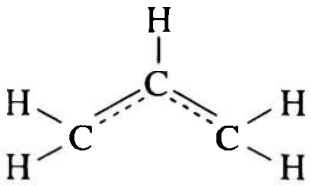


Trong các phức π-alyl, liên kết kim loại – phối tử alyl (có thể là anion alyl $>C=CH-\bar{C}<$) gồm nhiều tâm và khi đó tất cả ba nguyên tử cacbon đều tạo thành liên kết cho-nhận với kim loại. Liên kết này được hình thành là do những sự di chuyển sau :

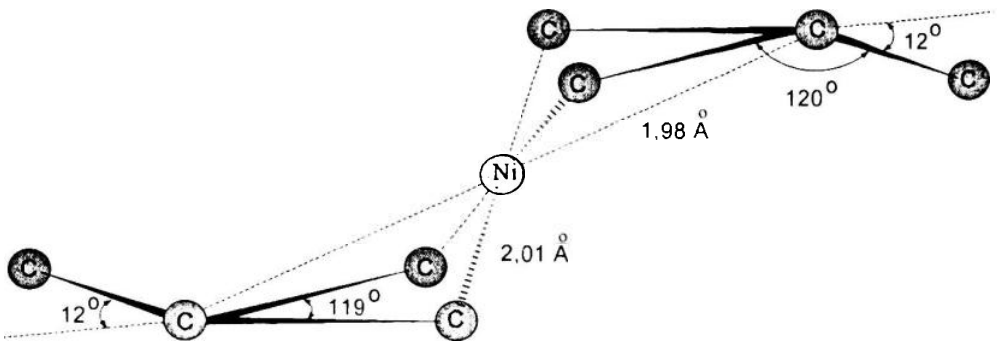
– Các electron π của hệ alyl được chuyển sang obitan trống của kim loại.

– Cặp electron d tự do của kim loại được chuyển sang obitan π phản liên kết của anion alyl để tạo thành liên kết cho.

Các kết quả khảo sát bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy rằng các electron π trong phức alyl được giải tỏa, còn các nguyên tử cacbon được phân bố trong một mặt phẳng và đều ở vào trạng thái lai hóa sp^2.

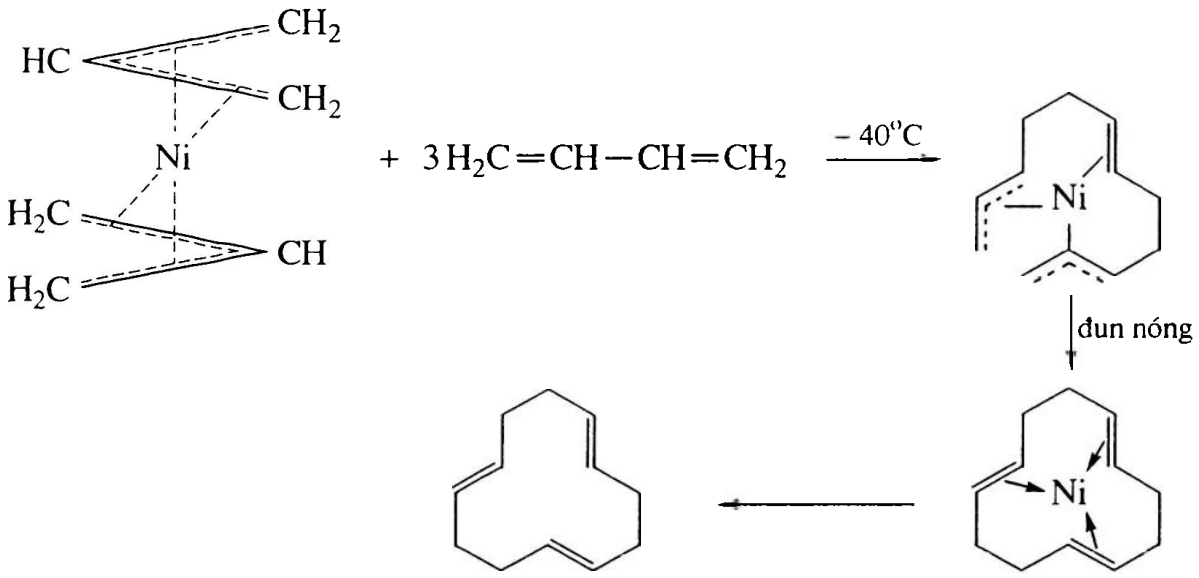


Các dữ kiện phân tích Rơnghen cho phép xác nhận cấu tạo đối xứng của các phức π-alyl thế của các kim loại chuyển tiếp. Chẳng hạn người ta đã chứng minh rằng bismetalyl-niken có cấu tạo với nhóm metyl nằm ở vị trí *trans* và ba nguyên tử cacbon cách đều đối với niken :



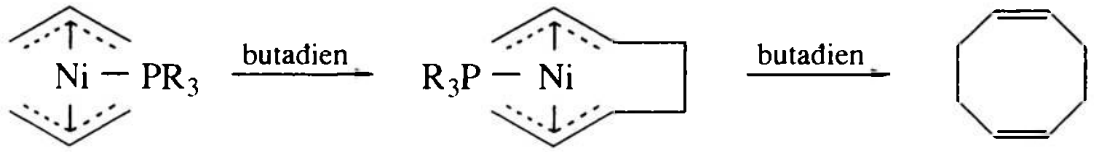
Các hợp chất cơ kim của kim loại chuyển tiếp có ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ, làm thuốc chữa bệnh v.v... nhưng đáng chú ý nhất là dùng chúng trong xúc tác hữu cơ. Dưới đây ta sẽ xét một thí dụ :

Khi cho butađien tác dụng với bis-π-alylniken thì gốc butađienyl sẽ đẩy phối tử alyl khỏi phức bis-π-alylniken, đồng thời butađien trime hóa thành xiclođođecatrien, và chất này tạo phức π với niken. Với phức π này làm xúc tác phản ứng trime hóa butađien thành xiclođođecatrien xảy ra rất dễ dàng ở nhiệt độ thường :

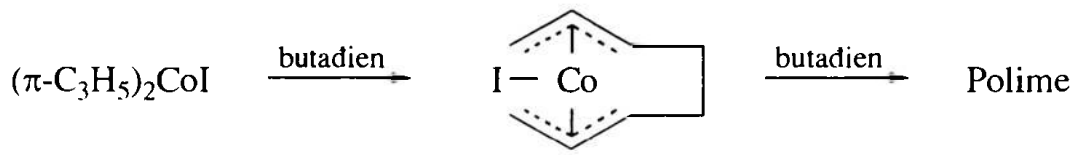


Xiclođođecatrien là một sản phẩm quý trong tổng hợp hữu cơ, dùng tổng hợp sợi poliamit và polieste có phẩm chất cao. Trime hóa butađien trên xúc tác phức niken là phương pháp điều chế xiclođođecatrien rất rẻ.

Nếu thay bis-π-alylniken bằng phức π hỗn tạp trong đó ngoài nhóm alyl còn có phối tử nhường electron kiểu photphin bậc ba, thì khi tác dụng với butađien sẽ tạo thành phức π có cấu tạo kiểu khác, phức này làm xúc tác cho phản ứng đime hóa butađien thành xicloocta-1,5-đien.



Phức trung gian có cấu tạo kiểu khác được tạo thành khi cho butađien tác dụng lên bis-π-alylcobaniođua ; nhưng trên phức này không xảy ra sự đime hóa đóng vòng mà xảy ra sự trùng hợp xúc tác của butađien :



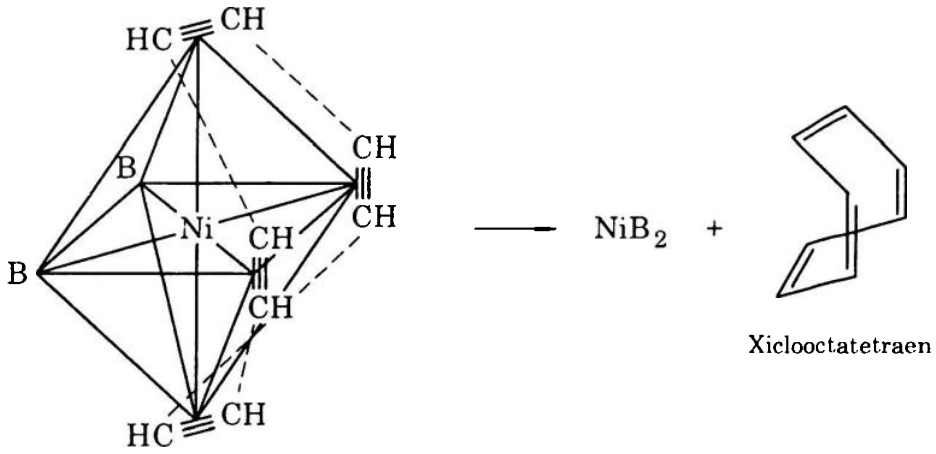
Cần chú ý rằng sự polime hóa butađien và các đien liên hợp khác trên các chất xúc tác tương tự xảy ra rất nhanh trong điều kiện nhẹ nhàng, và trong nhiều trường hợp cho phép ta điều chế được cao su có cấu trúc điều hòa lập thể.

Phức π của các kim loại chuyển tiếp và axetilen

Khi dùng chất xúc tác hoạt động người ta đã thực hiện được phản ứng polime hóa đóng vòng các phân tử axetilen ở nhiệt độ thấp để tạo thành xiclooctatetraen, benzen và một số hiđrocacbon thơm đa vòng giáp.

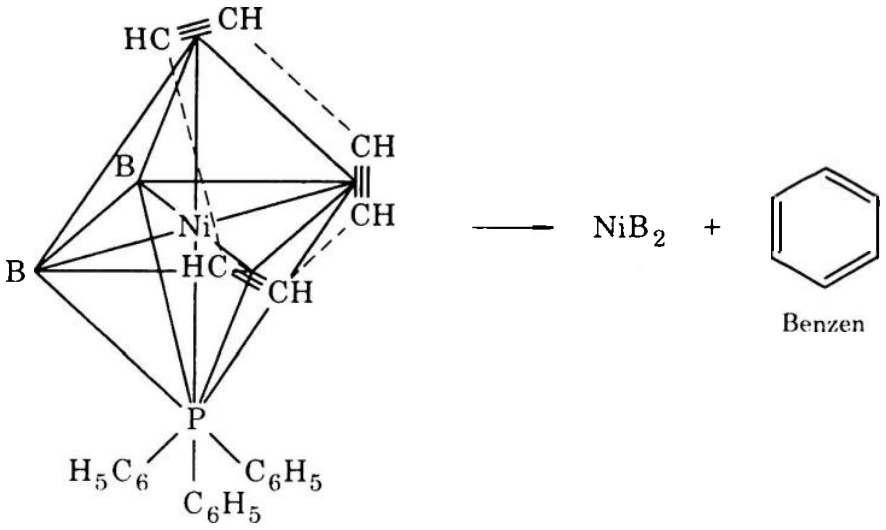
Việc tổng hợp xiclooctatetraen được thực hiện bằng cách tạo phức π niken-axetilen tám mặt nhiều tâm. Ở đây xảy ra tương tác cho – nhận giữa các liên kết π của các phân tử axetilen gần về mặt không gian với các obitan 4d còn trống của Ni^{2+}, ion này liên kết với các gốc anion.

Trong phức, sự lai hóa lại các obitan phân tử của axetilen từ trạng thái sp thành sp^2 dẫn tới sự tạo thành các liên kết σ C – C mới.



B - Các ion khác nhau

Các chất ức chế đóng vòng là những phân tử cho, thí dụ triphenylphotphin, chúng chiếm chỗ phối trí của phức chất và khi đó benzen được hình thành :

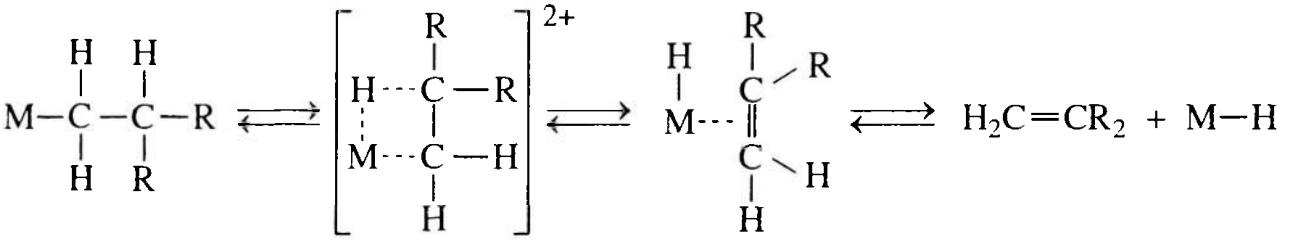


9.8.2 Hợp chất chứa liên kết σ cacbon – kim loại chuyển tiếp

Những hợp chất có liên kết đơn giữa một nguyên tử cacbon bão hòa và một nguyên tử kim loại chuyển tiếp là hết sức quan trọng. Thí dụ liên kết cacbon – coban có trong phân tử vitamin B_{12}, các liên kết cacbon – kim loại khác khá phổ biến trong các hệ sinh học.

Nhiều sản phẩm công nghiệp quan trọng được sản xuất ra nhờ các quá trình mà trong một bước nào đó có xuất hiện liên kết cacbon – kim loại chuyển tiếp. Thí dụ để sản xuất ra polietilen, và polipropilen theo phương pháp Ziglơ-Natta, người ta cần dùng xúc tác có chứa titan còn theo phương pháp Philip lại cần xúc tác có chứa crom.

Tuy nhiên, như đã đề cập đến ở trên, cho đến giữa thế kỉ 20 (1955) người ta chưa thành công trong việc tổng hợp những chất hữu cơ có chứa liên kết σ cacbon – kim loại chuyển tiếp do những nguyên nhân về mặt động học. Các hợp chất ankyl kim loại có thể phân hủy theo nhiều cách khác nhau. Ở các hợp chất ankyl – kim loại chuyển tiếp thì con đường phân hủy hay xảy ra nhất là "phân tách thành anken do có sự chuyển dịch anion hiđrua". Trong quá trình này, một hiđro chuyển từ cacbon β của nhóm ankyl sang kim loại, lúc đó sẽ hình thành ra một phức, hiđrua – anken và phối tử anken có thể được giải phóng ra khỏi phức đó, còn lại là một hiđrua kim loại và chất này có thể phân hủy tiếp thành kim loại và hiđro. Sơ đồ quá trình phân hủy như sau :

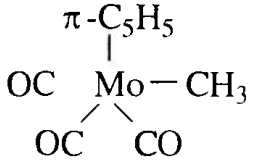


Phức hiđrua anken

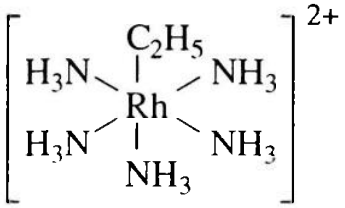
Trong quá trình phân hủy vừa nói trên có sự thay đổi số phối trí của kim loại, nhóm ankyl chỉ chiếm một vị trí phối trí của kim loại. Trong khi đó, ở phức hiđrua – anken thì hai vị trí phối trí của kim loại bị choán chỗ. Từ đó có thể suy ra rằng nếu kim loại được bão hòa về mặt phối trí thì tránh được sự phân hủy theo con đường trên. Nói cách khác, nếu các vị trí phối trí cần thiết cho phản ứng phân hủy có thế bắt đầu bị chiếm bởi các phối tử được liên kết thì sẽ hạn chế sự phân hủy. Điều đó có thể đạt được bởi các cách sau:

– Điều chế ra những dẫn xuất ankyl có chứa các phối tử liên kết bằng hệ thống electron, như hợp chất I.

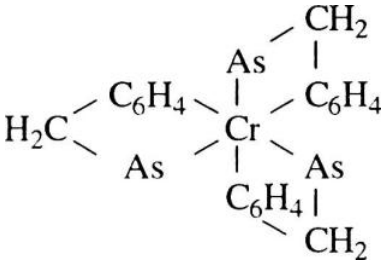
– Điều chế ra hợp chất ankyl của các ion kim loại được phối trí một cách chặt chẽ theo hình tám mặt như hợp chất II và III. Hợp chất III bền vững tới 350°C vẫn không bị phân hủy.



(I)



(II)



(III)

Một phương pháp khác cho phép bền hóa các dẫn xuất ankyl của các kim loại chuyển tiếp là loại trừ hẳn khả năng chuyển dịch anion hiđrua để sinh ra anken. Nếu cacbon β được thay bằng silic hoặc một nguyên tố khác không có khả năng tạo nối đôi với cacbon thì sẽ không thể hình thành ra anken ngay cả khi nguyên tố này có mang một hiđro. Thí dụ Uynkinxơn (1970 – 1972) đã dùng trimetylsilylmetyl $(CH_3)_3SiCH_2$ làm nhóm ankyl và đã điều chế ra những hợp chất khá bền vững như $[(CH_3)_3SiCH_2]_4Cr$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_6MO_2$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_4V$ v.v... tất nhiên người ta cũng có thể đạt được kết quả này bằng cách dùng những nhóm ankyl mà cacbon β không mang hiđro làm nhóm ankyl, thí dụ neopentyl $(CH_3)_3CCH_2$ và đã điều chế được $[(CH_3)_3CCH_2]_4Cr$. Một số hợp chất loại này, đặc biệt là hợp chất của titan đã được sử dụng làm xúc tác Ziglơ-Natta để trùng hợp anken.

Tóm lại, ta có thể nói rằng sau hơn một trăm năm nỗ lực để tìm cách tổng hợp các hợp chất ankyl-kim loại chuyển tiếp bền vững người ta đã thu được kết quả. Các quan điểm tồn tại lâu nay cho rằng liên kết giữa kim loại chuyển tiếp và cacbon là yếu thì không còn đứng vững được nữa. Chúng ta có thể chờ đợi là sẽ còn điều chế được những hợp chất ankyl-kim loại chuyển tiếp kiểu khác nữa và có thể hi vọng rằng một số những hợp chất đó có thể được sử dụng làm chất xúc tác hay thuốc thử mới. Những kết quả đã đạt được trong việc sử dụng các dẫn xuất ankyl titan hoặc ankyl zirconi trong tổng hợp anken hoặc dùng hexametyl vonfram trên nhôm oxit để chuyển hóa anken đã củng cố niềm tin tưởng trên.

B. HỢP CHẤT CƠ PHI KIM

9.9 Hợp chất cơ photpho

Hợp chất cơ phi kim được nghiên cứu nhiều và có ứng dụng thực tế rộng rãi nhất là hợp chất cơ photpho. Nó được dùng làm thuốc trừ sâu có hiệu lực cao, làm thuốc chữa bệnh, complexon trong hóa học phân tích, các hợp chất cao phân tử không cháy, chất phụ gia dầu nhờn, chất tuyển nổi quặng.

Photpho là nguyên tố nhóm 5, chu kỳ 3 của bảng tuần hoàn các nguyên tố, ngoài các trạng thái hóa trị p^3 (photpho có hóa trị 3) và sp^3 (photpho photphoni), photpho có khả năng ở vào trạng thái hóa trị sp^3d (photpho hóa trị V) và sp^3d^2 (photpho hóa trị VI, thí dụ trong anion PF_6^-). Năng lượng của liên kết P – H nhỏ nên có khả năng phân cắt trong các phản ứng khác nhau. Photpho không tạo hợp chất chứa liên kết đôi bền với cacbon, oxi và nitơ.

Người ta chia hợp chất cơ photpho làm hai nhóm :

Hợp chất có liên kết C – P, gồm các ankyl (aryl) photphin, các ankyl (aryl) thế của axit photphinơ, axit photphonơ, axit photphinic, axit photphonic và các photphinoxit.

Hợp chất có liên kết gián tiếp của cacbon với photpho C – O – P gồm dẫn xuất của axit photphorơ, axit photphoric...

9.9.1 Hợp chất cơ photpho loại P – C

a) Photphin

Photphin là các dẫn xuất ankyl của hiđro photphua. Tùy theo số nguyên tử hiđro trong hiđro photphua được thay thế bằng ankyl, người ta phân biệt photphin bậc một, bậc hai, bậc ba và bậc bốn.

PH_3	RPH_2	R_2PH	R_3P	$(R_4P)^+X^-$
Hiđro photphua	Photphin bậc một	Photphin bậc hai	Photphin bậc ba	Photphin bậc bốn

Các ankyl photphin bậc một và bậc hai có thể được điều chế bằng một trong các phản ứng sau :

a_1) Ankyl hóa các photphua kim loại :

$$PH_2Na + RI \longrightarrow RPH_2 + NaI$$

hay

$$RPHLi + R'Br \longrightarrow RR'PH + LiBr$$

a_2) Khử clophotphin bằng lithi nhôm hiđrua hay bằng triclosilan ($SiHCl_3$) :

$$RPCl_2 \xrightarrow{[H]} RPH_2$$

a_3) Cộng photphin vào các hợp chất không no theo Kharat (có mặt của peoxit) :

$$C_6H_{13}CH=CH_2 + PH_3 \longrightarrow C_6H_{13}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-PH_2$$

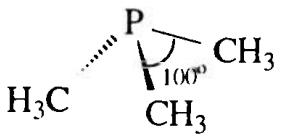
Photphin bậc ba được tổng hợp dễ dàng bằng cách cho hợp chất Grinha hay hợp chất cơ lithi tác dụng với photpho triclorua :

$$3CH_3CH_2MgBr + PCl_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3P + 3MgBrCl$$

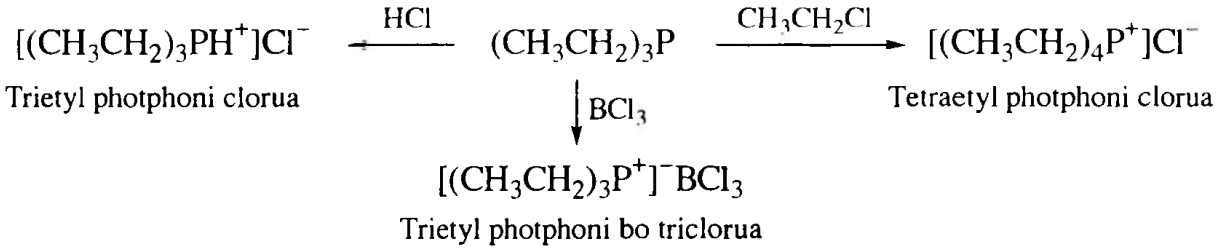
Ngoài ra, các photphin bậc ba còn có thể được điều chế bằng cách dùng triclosilan khử oxit của photphin bậc ba :

$$(C_6H_5)_3PO \xrightarrow{SiHCl_3} (C_6H_5)_3P$$

Ankyl photphin có cấu trúc hình tháp với nguyên tử P ở đỉnh và góc hóa trị là 100° :



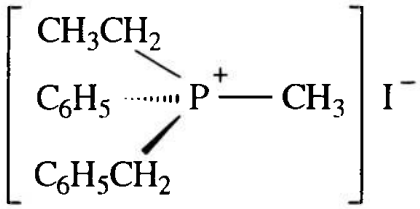
Các ankyl photphin đơn giản nhất (trừ metyl photphin) là những chất lỏng, không tan trong nước, có tính bazơ kém amin tương ứng (x. bảng 9.3) và phản ứng với các axit protonic và aprotonic cũng như với ankyl halogenua. Thí dụ :



Trietyl photphoni clorua — Tetraetyl photphoni clorua

Trietyl photphoni bo triclorua

Khác với photphin bậc ba muối photphoni có cấu tạo tứ diện :

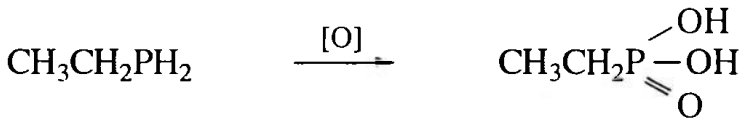


Metyl etyl phenyl benzyl photphoni iođua

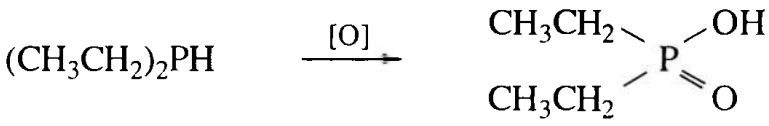
Bảng 9.3 Tính bazơ của amin và photphin

Amin	pK_a	Photphin	pK_a
NH_3	9,25	PH_3	12
CH_3NH_2	10,64	CH_3PH_2	0
$(CH_3)_2NH$	10,72	$(CH_3)_2PH$	3,9
$(CH_3)_3N$	9,74	$(CH_3)_3P$	8,7

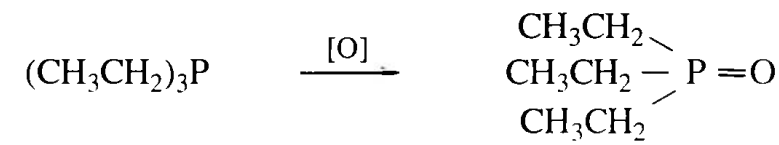
Ngược lại với amin, photphin bậc một, bậc hai, hoặc bậc ba dễ dàng bị oxi hóa bằng oxi không khí hay axit nitric và chuyển thành hợp chất photpho hóa trị 5.



Etyl photphin — Axit etylphotphonic

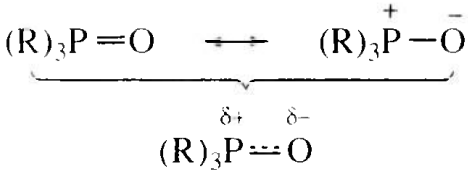


Đietyl photphin — Axit đietylphotphinic



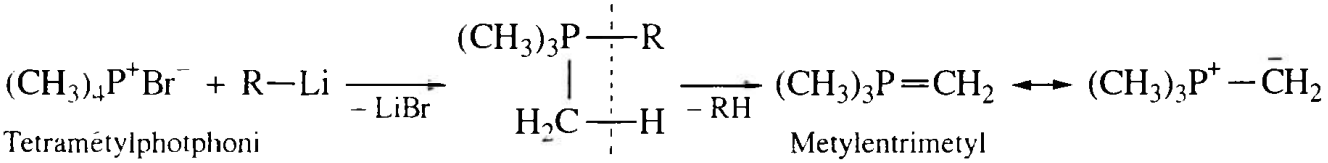
Trietyl photphin — Trietylphotphin oxit

Axit ankylphotphonic là điaxit mạnh. Độ dài liên kết P = O được tìm thấy bằng thực nghiệm (1,45 Å) nhỏ hơn liên kết đơn P – O khi tính toán (≈ 1,6 Å) và momen lưỡng cực của liên kết P = O nhỏ hơn dạng phân cực $\geq \overset{+}{P}-\overset{-}{O}$ chứng tỏ đặc tính trung gian (giữa đôi và đơn) của liên kết ấy trong các photphin oxit.



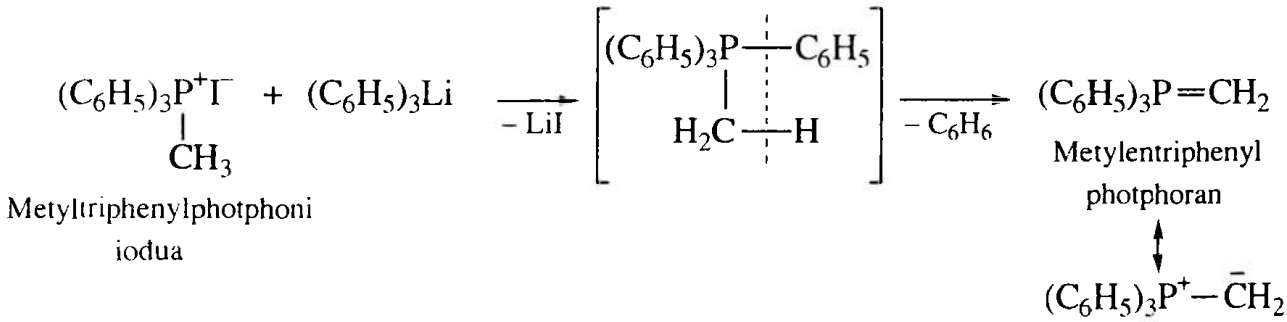
b) Ankyliđenphotphoran

Nghiên cứu sự tương tác giữa muối photphoni bậc bốn và tác nhân nucleophin, thí dụ phenyl lithi, người ta đã phát hiện ra một nhóm hợp chất cơ photpho mới là ankyliđenphotphoran. Thí dụ tetrametylphotphoni bromua tác dụng với hợp chất cơ lithi tạo thành metylentrimetylphotphoran. Hợp chất này có thể được mô tả bằng cấu tạo không phân cực cũng như phân cực. Trong cấu tạo không phân cực, photpho liên kết với nhóm metylen bằng nối đôi và có lớp vỏ 10 electron, còn trong cấu tạo phân cực liên kết P – C là bán cực :



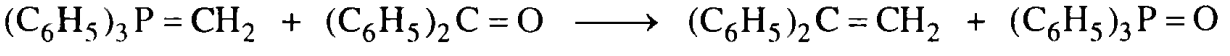
Tetrametylphotphoni bromua — Metylentrimetyl photphoran

Phản ứng của metyltriphenylphotphoni iođua với phenyllithi cũng xảy ra tương tự như vậy :



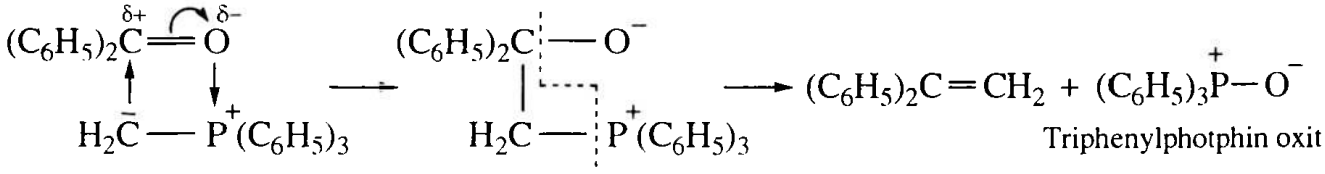
Metyltriphenylphotphoni iođua — Metylentriphenyl photphoran

Về sau người ta lại phát hiện ra rằng metylentriphenylphotphoran tương tác với benzophenon tạo thành điphenyletilen không đối xứng và triphenylphotphin oxit :



Benzophenon — Triphenylphotphin oxit

Cơ chế của phản ứng này có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Triphenylphotphin oxit

Đó là phản ứng metylen hóa hợp chất cacbonyl để chuyển nhóm cacbonyl (C = O) thành nhóm $\geq C = C \leq$. Phản ứng này có tính tổng quát và được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp các hợp chất thiên nhiên khác nhau như tecpen, carotenoit, vitamin A, steroit, vitamin D, v.v... (x. thêm mục 3.7.6)

c) Các dẫn xuất ankyl của axit photphonic và axit photphinic

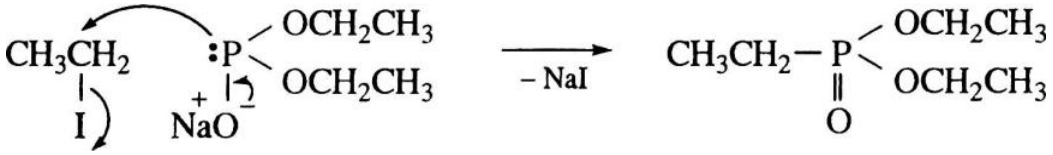
Đó là loại các hợp chất hữu cơ photpho có tầm quan trọng bậc nhất về số lượng các chất tiêu biểu cũng như về ý nghĩa thực tiễn.

c_1) Axit ankylphotphonic

Axit ankylphotphonic có thể được điều chế bằng các phương pháp sau :

– Thế nucleophin ở nguyên tử cacbon no của ankyl halogenua bằng ankylphotphit.

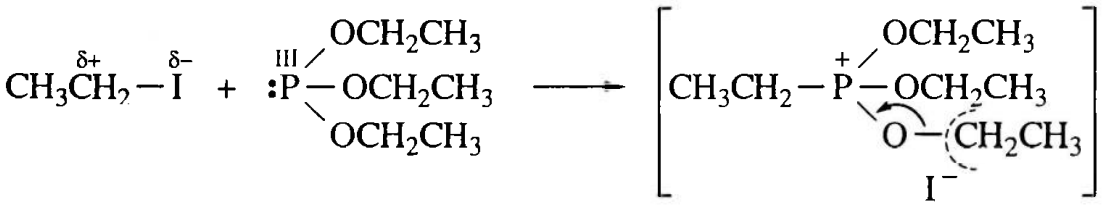
Phương pháp kinh điển thường được dùng để điều chế các ankyl photphonat là cho natri đietylphotphit phản ứng với các halogenankan, thí dụ :



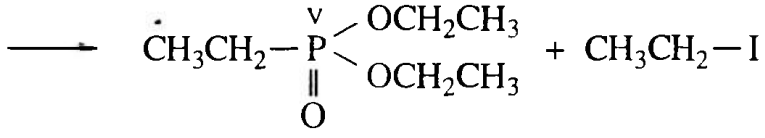
Natri đietylphotphit — Đietyl este của axit etyl photphonic

Ngoài ra, nhờ tác dụng của các halogenankan, este của axit photphorơ có khả năng chuyển vị thành este của axit ankyl photphonic.

Phản ứng này bắt đầu bằng sự tấn công nucleophin của triankylphotphit vào ankyl halogenua và tạo thành phức photphoni không bền. Sau đó, tác nhân nucleophin Hal^- tấn công vào nguyên tử cacbon của một trong các nhóm ankoxit làm cho phức này chuyển vị thành este của axit ankylphotphonic bền vững hơn và đồng thời tách halogenankan. Phản ứng chuyển vị đó được gọi là chuyển vị Abuzop. Thí dụ :

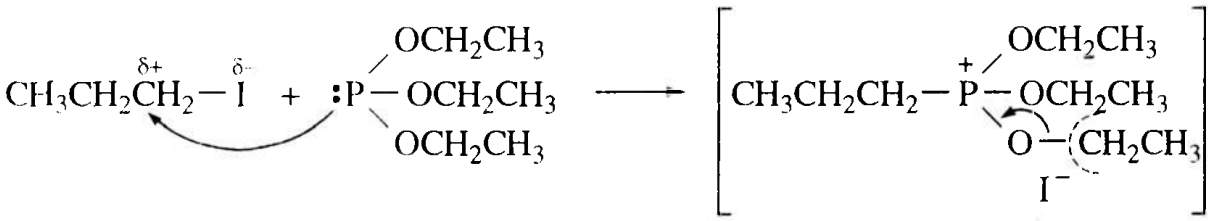


Trietyl photphit — Phức trung gian

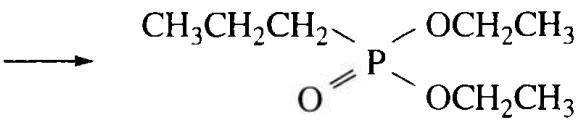


Đietyl etyl photphonat

Nếu các gốc hiđrocacbon của halogenankan và este của axit photphorơ giống nhau, thì este ankylphotphonat được tạo thành sẽ đồng phân hóa thành este ban đầu của axit photphorơ, trietyl photphit đồng phân hóa thành đietyl este của axit photphonic. Trong trường hợp này, sự đồng phân hóa được xúc tác bằng một lượng nhỏ halogenankan. Nếu các gốc hiđrocacbon không giống nhau thì các este của axit photphorơ và của axit ankyl photphonic không đồng phân hóa và sự chuyển vị xảy ra khi có sự tham gia của halogenankan và triankyl photphit với lượng bằng nhau :

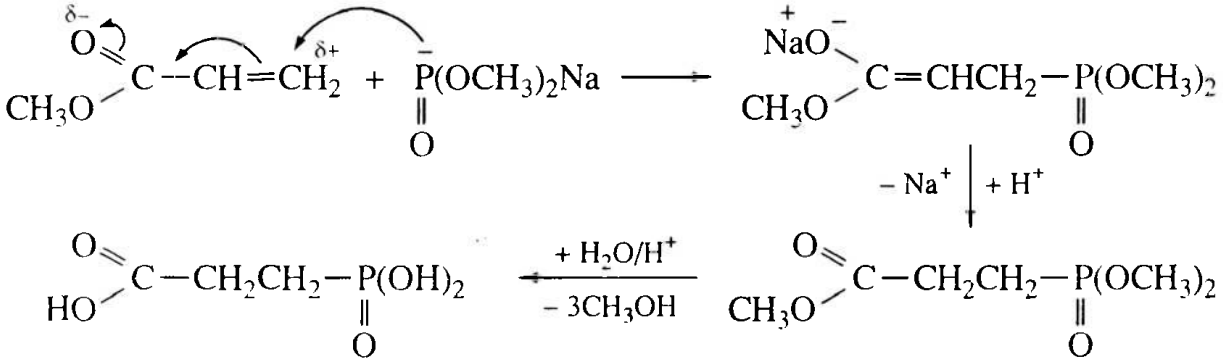


Trietyl photphit — Phức trung gian



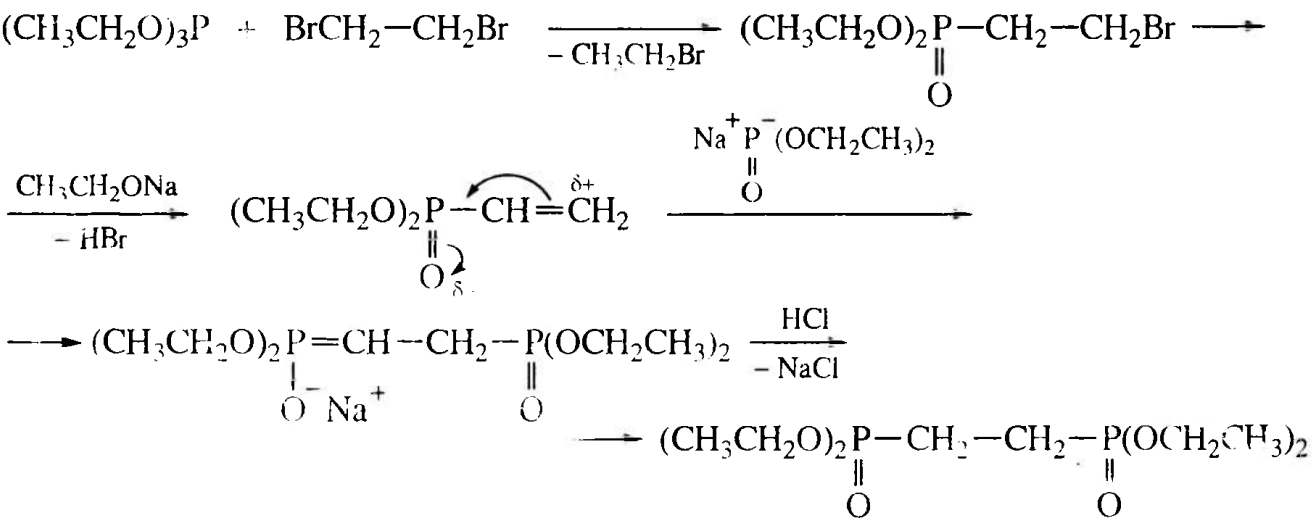
Đietyl propyl photphonat

– Cộng nucleophin điankylphotphit vào hợp chất có nối đôi hoạt động. Các axit ankylphotphonic thế được tạo thành bằng cách cộng các dẫn xuất hữu cơ của axit vào hợp chất chứa nối đôi liên hợp với nhóm chức electrophin (este của axit acrylic, vinylxeton v.v...). Thí dụ, khi cộng natri đimetylphotphit vào metyl acrylat sẽ tạo thành axit photphinpropionic :



Axit β-photphinpropionic

Este vinylphotphonic được điều chế bằng phương pháp chuyển vị Abuzop và đehiđrobrom hóa tiếp theo đietyl este của axit β-brometylphotphonic bằng bazơ (đôi khi đơn giản chỉ việc rót các chất vào nhau), cộng các tác nhân nucleophin (amoniac, amin, đihiđro sunfua, thioancol) các hợp chất có các nguyên tử hiđro linh động trong nhóm metylen (este malonic, xianaxetic, axetoaxetic) và các axit khác nhau của photpho. Thí dụ natri đietylphotphit cộng vào este vinyl photphonic tạo thành 1,2-đi-(đietylphotphon)etan :



1,2-Đi-(dietylphotphon)etan

– Cộng nucleophin điankylphotphit vào hợp chất cacbonyl.

Đimetylphotphit tác dụng với cloral tạo thành đimetyl este của axit 2,2,2-triclo-1-oxietylphotphonic (clorophot) ; chất này được dùng làm chất trừ sâu có phạm vi tác dụng rộng rãi ; trong cơ thể côn trùng, dưới ảnh hưởng của enzim clorophot chuyển vị thành ankylphotphat hỗn tạp. Sự chuyển vị *in vitro* này được phát hiện ra năm 1954.

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}H + O{=}CH{-}CCl_3 \longrightarrow \underset{\text{Clorophot}}{(CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}CCl_3} \xrightarrow[-HCl]{enzim} (CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}{-}O{-}CH{=}CCl_2$$

c_2) Các axit anken- và ankađienphotphonic (photphin hóa anken và ankađien bằng photpho halogenua).

Phương pháp chung để điều chế axit ankenphotphonic là cho hiđrocacbon không no tác dụng với photpho pentaclorua rồi chế hóa với sunfua đioxit hoặc photphopentoxit ; cloanhiđrit của axit ankenphotphonic tạo thành khi ấy được este hóa bằng ancol với sự có mặt của bazơ hoặc ancolat ta được este của axit ankenphotphonic.

$$\underset{\text{But-1-en}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow{P\overset{+}{C}l_4.\overset{-}{P}Cl_6} \left[CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}PCl_4.PCl_5\right] \xrightarrow{P_2O_5}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Đicloanhiđrit của axit but-1-enylphotphonic}}{CH_3CH_2CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}} \xrightarrow[-2HCl]{2CH_3CH_2OH} \underset{\text{Đietyl este của axit but-1-enylphotphonic}}{CH_3CH_2CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}OCH_2CH_3\\OCH_2CH_3\end{matrix}}$$

Axit ankađienphotphonic được điều chế bằng cách cho photpho pentaclorua cộng vào buta-1,3-đien ở vị trí 1,2 :

$$\underset{\text{But-1,3-đien}}{CH_2{=}CH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow{2PCl_5} \left[CH_2{=}CH{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}PCl_4.PCl_5\right] \xrightarrow{SO_2}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Đicloanhiđrit 3-clobut-1-en-4-photphonic}}{CH_2{=}CH{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}} \xrightarrow[-2HCl]{2CH_3CH_2OH} \underset{\text{Đietyl este của axit 3-clobut-1-en-4-photphonic}}{CH_2{=}CH{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}OCH_2CH_3\\OCH_2CH_3\end{matrix}}$$

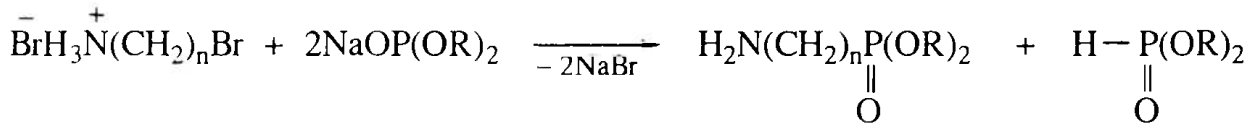
$$\xrightarrow[-KCl\,;\,-H_2O]{KOH} \underset{\text{Đietyl este của axit buta-1,3-đien-4-photphonic}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}OCH_2CH_3\\OCH_2CH_3\end{matrix}}$$

c_3) Các dẫn xuất ở nhóm chức của axit ankylphotphonic

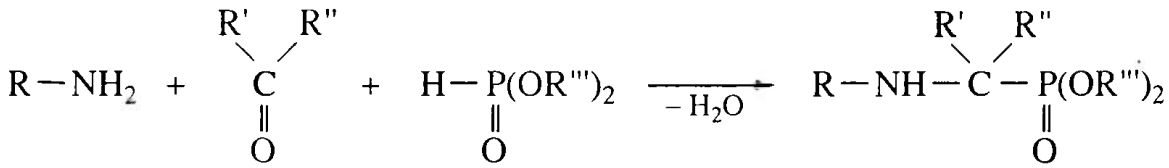
Việc phát hiện ra tính chất tạo phức của axit aminoankylphotphonic đã thúc đẩy mạnh mẽ việc nghiên cứu các phương pháp tổng hợp chúng và thiết lập mối liên hệ giữa cấu tạo và khả năng tạo phức với kim loại.

Dưới đây là một số phương pháp tổng hợp axit aminoankylphotphonic :

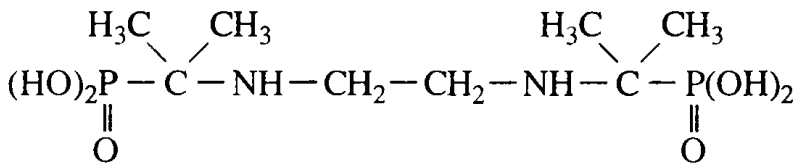
• Photphorin hóa các amin thế bằng điankylphotphit :



• Ngưng tụ điankyl photphit với amin và anđehit (hoặc xeton) :



Trong sự tạo phức, các axit điaminophotphonic thể hiện tính chất chọn lọc cao hơn cả :



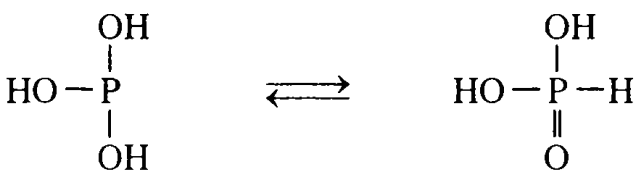
Axit etylenđiaminođiisopropylphotphonic

Các complexon aminophotpho hữu cơ được dùng để đuổi kim loại ra khỏi cơ thể người mỗi khi bị ngộ độc vì chúng tạo thành phức bền tan trong nước.

9.9.2 Hợp chất cơ photpho loại P – O – C

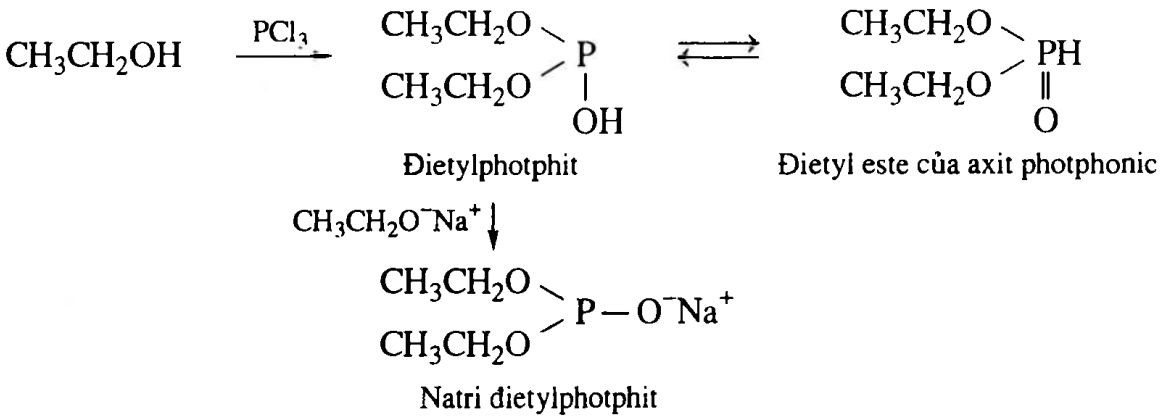
a) Các dẫn xuất của axit photphorơ

Axit photphorơ là một hợp chất tautome, trong đó cân bằng tautome chuyển dịch về phía axit photphonic :

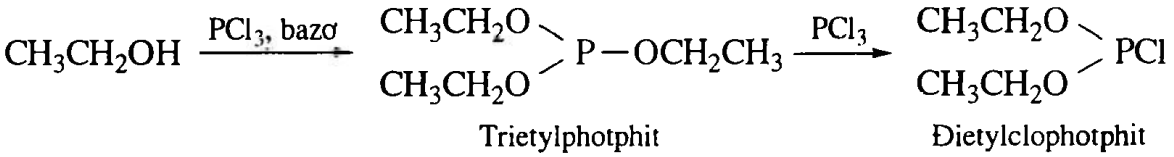


Axit photphorơ Axit photphonic

Các este của axit photphorơ (đietylphotphit) cũng là các hợp chất tautome :

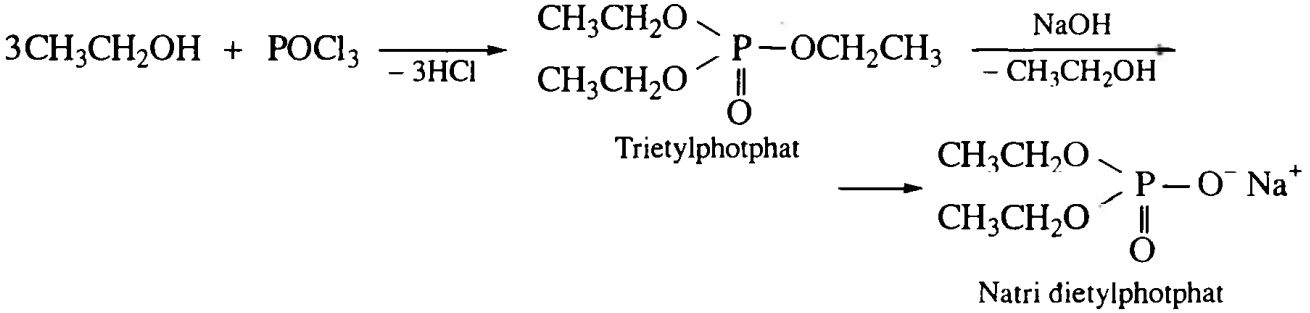


Khi cho trietylphotphit (được điều chế bằng các cho ancol tác dụng với photpho triclorua khi có mặt bazơ hoặc ancolat) tác dụng với PCl_3 (phản ứng "sắp xếp" lại) ta sẽ thu được đietylclophotphit, chất này cũng có thể thu được bằng cách cho photpho triclorua tác dụng với natri etylat.

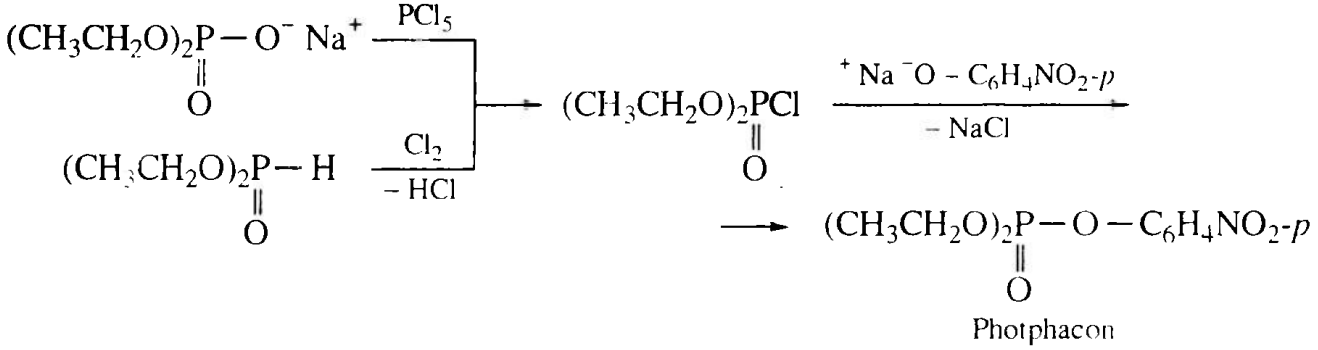


b) Các dẫn xuất của axit photphoric

Trietyl photphat thu được bằng cách cho ancol etylic tác dụng với photpho oxiclorua với sự có mặt của bazơ hoặc natri etylat. Khi thủy phân trietyl este của axit photphoric bằng một lượng natri hiđroxit tính trước ta sẽ được natri đietylphotphat :

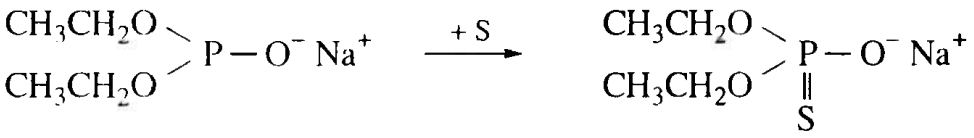


Cloanhiđrit của axit đietylphotphoric (đietylclophotphat) có thể điều chế từ natri đietylphotphat và photpho pentaclorua hoặc bằng cách clo hóa đietylphotphit. Clorua axit này dễ dàng axyl hóa ancol, phenol và amin, do đó được dùng để tổng hợp các hợp chất cơ photpho khác nhau. Phản ứng của đietylclophotphat với natri *p*-nitrophenolat cho photphacon là một loại thuốc dùng chữa bệnh thiên đầu thống :



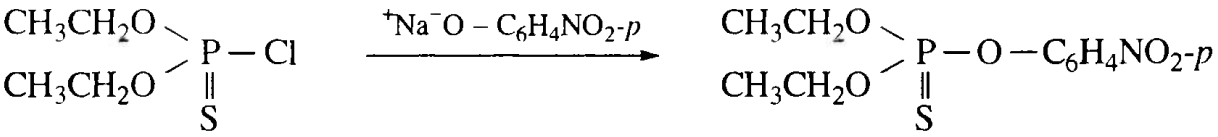
c) Các dẫn xuất của axit thiophotphoric (đietylthiophotphat)

Đietylthiophotphat được điều chế bằng cách dùng lưu huỳnh oxi hóa muối natri của đietyl este của axit photphorơ :



Natri đietylthiophotphat

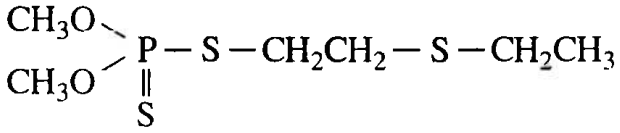
Cloanhiđrit của axit đietylthiophotphoric có thể được tổng hợp bằng cách cho ancol etylic tuyệt đối tác dụng với photphothiotriclorua với sự có mặt của bazơ (natri hiđroxit, piriđin) hoặc bằng cách cho đietylclothiophotphat tác dụng với natri *p*-nitrophenolat :



Đietylclothiophotphat — Thiophot (parathion)

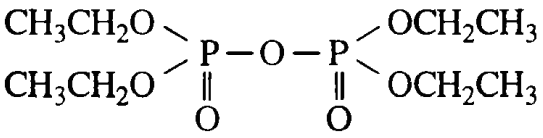
O,O-Đietyl *p*-nitrophenylthiophotphat hoặc thiophot là một chất trừ sâu mạnh. Nó được dùng rộng rãi trong thực tiễn.

Các điankylđithiophotphat được điều chế bằng cách cho ancol tác dụng với photpho pentasunfua và là sản phẩm trung gian rất quan trọng để tổng hợp chất trừ sâu. Các thioeste của axit điankylđithiophotphoric, thí dụ etylmecaptoetyl este của axit O,O-đimetyl thiophotphoric là chất trừ sâu có hiệu lực cao :



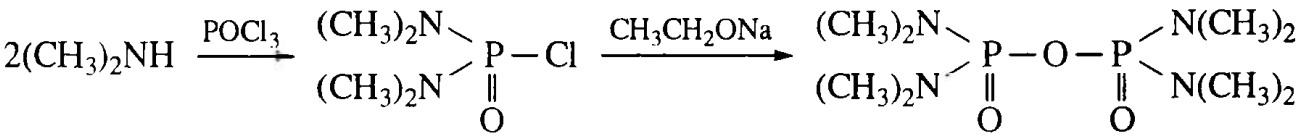
d) Các dẫn xuất của axit pyrophotphoric

Este hoàn toàn của axit pyrophotphoric (tetraetyl pyrophotphat) được điều chế từ natri đietylphotphat và đietylclophotphat.



Tetraetylpyrophotphat

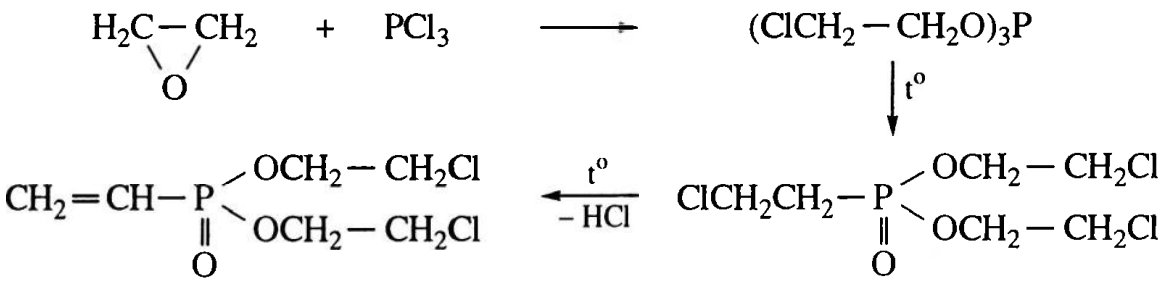
Octametyltetraaminopyrophotphat là một chất trừ sâu có hoạt tính cao, ít độc đối với côn trùng có ích, nó được điều chế bằng cách ngưng tụ đimetylamin với photpho oxiclorua :



Đietylamin — Tetrametyldiaminoclophotphat — Octametyltetraaminopyrophotphat

e) Các hợp chất cơ photpho cao phân tử

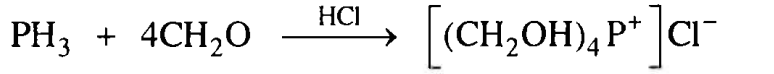
Đi-β,β'-cloetyleste của axit vinylphotphoric được điều chế bằng cách cho etilen oxit tác dụng với photpho triclorua là cơ sở để tổng hợp chất dẻo xốp bền với nhiệt và không cháy :



Đi-β,β'-cloetyleste của axit vinylphotphonic (vinylphot)

Đi-β,β'-cloetyleste của axit β-cloetylphotphonic

Tetrahiđroximetylphotphoni clorua được tổng hợp từ photphin và fomanđehit trong môi trường axit clohiđric, là sản phẩm đầu để điều chế polime không cháy :



Tetrahiđroximetylphotphoni clorua

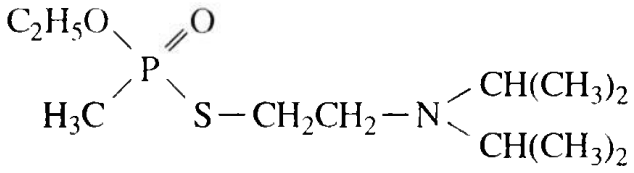
Các polime cơ photpho dùng làm các hàng dệt không cháy và làm nhựa trao đổi ion.

9.9.3 Vũ khí hóa học

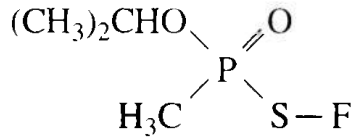
Những cuộc chiến tranh trở thành chiến tranh hóa học khi có sử dụng các hợp chất hóa học. Những cuộc chiến tranh hóa học không chỉ gây thiệt hại cho binh lính ngoài mặt trận mà còn cho cả dân thường. Một số vũ khí hóa học dùng để giết người, một số vũ khí khác lại chỉ làm cho kẻ thù mất khả năng chiến đấu.

Những tác nhân hóa học đầu tiên xuất hiện trong chiến tranh thế giới lần thứ nhất (1914 - 1918) khi Đế quốc Đức dùng khí clo (Cl_2) và photgen ($COCl_2$) chống lại Đồng Minh. Hai chất này đều tác dụng mạnh lên phổi, ở đó chúng thủy phân thành hiđro clorua. Yperit [1,1'-thiobis-(2-cloetan) : $ClCH_2CH_2 - S - CH_2CH_2Cl$] còn gọi là khí mù tạc (Mustard Gas) là một thioete có hai nguyên tử clo hoạt động, nó làm bỏng da, mô phổi khi hít phải, nó được dùng trong chiến tranh thế giới lần thứ nhất. Trong chiến tranh thế giới lần thứ hai (1939 - 1945), những vũ khí loại này không được dùng ở quy mô lớn. Năm 1995, bọn khủng bố đã dùng khí Sarin (một loại khí độc thần kinh) để tấn công ga xe điện ngầm Tokyo.

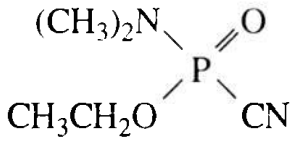
Một loại vũ khí hóa học thứ hai là khí độc thần kinh, có thể giết chết người hoặc làm tê liệt nhất thời kẻ thù. Một số khí độc thần kinh có tác dụng lâu dài, không bị phân hủy nhanh và tồn lưu lại, rất nguy hiểm. Những chất độc khác lại phân hủy ngay lập tức cho phép quân đội tiến lên một cách an toàn. Hợp chất VX là một khí độc thần kinh rất bền, trong khi đó Sarin (GB) và Tabun (GA) lại không bền. Sarin và Tabun gặp không khí ẩm thủy phân ngay thành hiđro photphat là chất không nguy hiểm.



VX



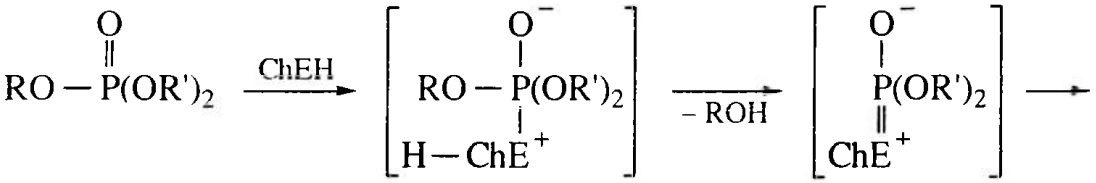
Sarin (GB)



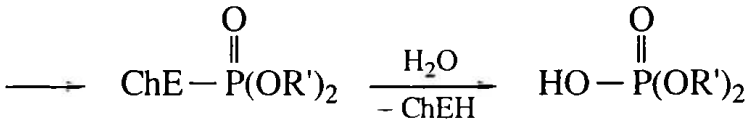
Tabun (GA)

Cơ chế tác dụng ngộ độc của một số hợp chất cơ photpho là ức chế hệ enzim, phá hủy tiến trình bình thường của quá trình sống quan trọng nhất. Nói đúng hơn, các hợp chất cơ photpho ức chế (photpho hóa) enzim cholinesteraza là loại enzim làm nhiệm vụ điều hòa sự thủy phân axetylcholin mà sự tích lũy nó kích thích quá trình truyền tế bào xung thần kinh.

Sơ đồ tổng quát của sự ức chế enzim bằng các hợp chất cơ photpho như sau :



(I) (II) (III)



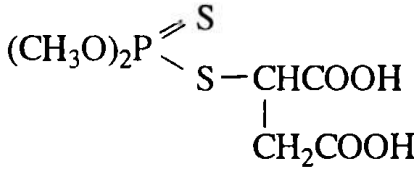
Mới đầu enzim cholinesteraza (ChEH) tạo thành phức II với hợp chất cơ phopho I, phức này phân hủy cho sản phẩm photpho hóa của esteraza III và hợp chất hiđroxi tương ứng. Esteraza photpho hóa có thể bị thủy phân từ từ bởi nước và hoạt tính esteraza được tái tạo.

Hoạt tính của các hợp chất cơ photpho phụ thuộc rất nhiều vào cấu tạo của các nhóm este tham gia vào thành phần phân tử este của axit photphoric. Chẳng hạn hoạt tính của *O,O*-điisopropyl-*O*-4-nitrophenylthiophotphat đối với cholinesteraza của ong kém hơn hoạt tính của *O,O*-đietyl-4-nitrophenylthiophotphat gần 100 lần.

Muốn có được hiệu lực cực đại thì phân tử hợp chất cơ photpho phải vừa khít với trung tâm hoạt động của esteraza như là "chìa khóa với ổ khóa".

Hoàn toàn rõ ràng rằng hoạt tính của cùng một hợp chất sẽ khác nhau đối với cholinesteraza của các loại côn trùng và động vật khác nhau. Trong nhiều trường hợp độc tính khác nhau của các hợp chất cơ photpho đối với côn trùng và loại có vú được giải thích bằng sự trao đổi chất của chúng trong cơ thể côn trùng và động vật máu nóng. Thí dụ như

cacbophot trong cơ thể ruồi nhà chịu được sự chuyển hóa thông thường, trong khi đó trong cơ thể của chuột nó cho axit malathionic ít độc :



còn octametyltetramit của axit pyrophotphoric trong cơ thể động vật chuyển thành sản phẩm độc hơn hợp chất đầu.

Để hiểu đúng nguyên nhân tính độc của một hợp chất cơ photpho nào đó đối với những loại động vật riêng biệt ta không những cần có sự hiểu biết về cơ chế tác dụng tổng quát của chúng, mà còn cần biết về sự trao đổi chất của từng loại cơ thể riêng biệt.

Thường thường, hoạt tính đối với cholinesteraza gắn liền với tốc độ thủy phân hợp chất cơ photpho, nhưng điều đó không phải là luôn luôn đúng vì hoạt tính còn phụ thuộc vào đặc điểm cấu trúc lập thể của phân tử nữa.

Hiện nay người ta đã điều chế được những thuốc chống độc rất tốt có thể dùng để cứu những trường hợp bị nhiễm độc cơ photpho. Chẳng hạn, người ta dùng ancaloit atropin để chống lại các chất độc chiến tranh có tác dụng làm liệt thần kinh, atropin phong tỏa sợi cơ khỏi tác dụng của axetylcholin và do đó ngăn cản sự truyền các xung thần kinh vào cơ.

Để loại bỏ chiến tranh hóa học, năm 1993 một hiệp định quốc tế về phá hủy các kho vũ khí hóa học đã được ký kết.

9.10 Hợp chất cơ silic*)

Silic ở chu kì III, nhóm IV của bảng tuần hoàn, là nguyên tố chuyển tiếp giữa cacbon và kim loại điển hình gecmani. Vì vậy nó chỉ có một vài nét chung với cacbon (thí dụ hóa trị bốn) và biểu hiện một số tính chất đặc thù, phần nào liên quan với khả năng chuyển electron đến obitan d còn trống mà ở cacbon không có. Bán kính nguyên tử của silic lớn hơn của cacbon, do đó điện tích hạt nhân của nó bị chắn với mức độ lớn hơn và thể hiện khuynh hướng cho electron ; silic có độ âm điện bé hơn cacbon (độ âm điện của silic bằng 1,8 eV, còn của cacbon bằng 2,5eV).

Liên kết của silic với oxi (Si – O) là bền nhất ; liên kết silic-cacbon (Si – C) bền hơn liên kết silic-silic (Si – Si) nhưng không bền bằng liên kết cacbon-cacbon (C – C). Điều này được thấy rõ trong bảng 9.4.

---

*) *Anđrianop K.A. (K.A. Andrianov ; 1904-1978), nhà hóa học Xô Viết, một trong những người sáng lập ngành hóa học cơ silic, tổng hợp polime cơ silic bền nhiệt. Viện sĩ viên Hàn lâm khoa học Liên Xô, giải thưởng Lenin (1963), bốn lần giải thưởng nhà nước (1943, 1946, 1950, 1953).*

Bảng 9.4 Năng lượng liên kết của silic và cacbon

Liên kết	Năng lượng liên kết, kcal/mol
Si – O	89,3
Si – C	57,6
Si – Si	42,5
C – C	58,6
Si – H	75,1
C – H	87,3

Liên kết silic-cacbon phân cực là do cacbon có ái lực với electron lớn hơn silic $Si^{\delta+} - C^{\delta-}$ và vì vậy khi tương tác với tác nhân electrophin (nhôm clorua, hiđro clorua) sẽ dễ bị phân cắt dị li hơn phân cắt đồng li.

Khác với mạch hiđrocacbon, mạch silan không bền. Hiện nay đồng đẳng cao nhất mà người ta đã biết được là hexasilan $SiH_3 - (SiH_2)_4 - SiH_3$, trong khi đó polietilen chứa các mạch trên 1000 nguyên tử cacbon. Silic không có khả năng tạo thành hợp chất bền vững có liên kết bội kiểu Si = Si và Si = C.

Năng lượng liên kết silic-hiđro Si – H nhỏ hơn so với năng lượng liên kết cacbon-hiđro C – H. Do độ âm điện của hiđro lớn hơn silic, liên kết phần nào bị phân cực về phía nguyên tử hiđro.

9.10.1 Silan và các dẫn xuất

Hợp chất cộng hóa trị đơn giản nhất của silic là silan (hiđrosilan), về hình thức nó tương tự hiđrocacbon, tuy nhiên về bản chất chúng khác nhau rất nhiều. Silan được điều chế bằng cách khử halogensilan bằng lithi nhôm hiđrua hoặc bằng hiđro với sự có mặt của nhôm halogenua :

$$SiCl_4 \text{ (Tetraclosilan)} \xrightarrow[-LiCl\,;\,-AlCl_3]{LiAlH_4} SiH_4 \text{ (Silan)}$$

$$SiCl_4 \xrightarrow[-4HCl]{+H_2,\ AlCl_3,\ \sim 400^oC} SiH_4$$

Silan dễ dàng bị oxi hóa ; tự bốc cháy trong không khí. Nó có thể bị halogen hóa không những bằng halogen mà còn bằng các axit halogenhiđric.

$$SiH_4 + 2HBr \xrightarrow[-2H_2]{AlBr_3;\ \sim 150^oC} \underset{\text{Đibromsilan}}{SiH_2Br_2}$$

Liên kết Si – H bị thủy phân khi có mặt xúc tác kiềm

$$SiH_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4H_2$$

Các phản ứng oxi hóa, halogen hóa bằng axit halogenhiđric và thủy phân chứng tỏ liên kết silic-hiđro có khuynh hướng phân cắt dị li lớn hơn liên kết cacbon-hiđro. Silan không tham gia phản ứng trao đổi hiđro bằng đơteri, điều đó chứng tỏ chúng ít có khuynh hướng đi vào phản ứng thế electrophin.

Tetraclosilan được điều chế bằng cách clo hóa silic ở nhiệt độ cao. Nguồn cung cấp silic có thể là ferosilixi (là sản phẩm của quá trình luyện kim) :

$$Si_mFe_n \xrightarrow{Cl_2;\ \sim 400^oC} SiCl_4$$

Tetraclosilan

Đồng đẳng cao của dãy các halogensilan mà người ta được biết là $Si_{25}Cl_{52}$.

Ankoxisilan là este của axit orthosilixic. Các este hoàn toàn được điều chế bằng cách cho tetraclosilan tác dụng với ancol :

$$SiCl_4 + 4CH_3OH \xrightarrow[-4HCl]{} Si(OCH_3)_4$$

Tetrametoxisilan

Một phần hiđro clorua phản ứng với ancol và nước thoát ra sẽ thủy phân este :

$$CH_3OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$$

Khi este hóa ở pha khí, hiệu suất của este có thể đạt tới 90% vì ở điều kiện này có thể đuổi được hiđro clorua ra khỏi môi trường phản ứng.

Khi cho một lượng dư tetraclosilan tác dụng với ancol ta được ankoxiclosilan :

$$SiCl_4 + CH_3CH_2OH \xrightarrow[-2HCl]{} (CH_3CH_2O)_2SiCl_2$$

Đietoxiđiclosilan

Axyloxisilan là những anhiđrit của axit orthosilixic và axit cacboxylic. Phương pháp tổng hợp axyloxisilan dựa trên sự tương tác của axit cacboxylic, hoặc tốt hơn là muối của nó với tetraclosilan. Trong các dung môi trơ (heptan) với sự có mặt của bazơ hữu cơ (piriđin) người ta nhận được anhiđrit hỗn tạp của axit orthosilixic với hiệu suất cao :

$$SiCl_4 + 4CH_3COONa \xrightarrow[-4NaCl]{} (CH_3COO)_4Si$$

Tetraaxetoxisilan

Tùy theo đặc tính của gốc axit mà tetraaxyloxisilan có thể là chất lỏng, chất vô định hình hoặc tinh thể. Chúng tan trong các dung môi trơ (ete, benzen) và dễ dàng bị nước thủy phân. Sự khảo sát cơ chế phản ứng thủy phân bằng phương pháp đồng vị trong thí dụ trietylaxetoxisilan cho thấy rằng trong phản ứng đó, chủ yếu liên kết oxi-cacbon $SiO - COCH_3$ bị phân cắt chứ không phải liên kết oxi-silic :

$$(CH_3CH_2)_3SiO-COCH_3 \xrightarrow{H^{18}OH} (CH_3CH_2)_3SiOH + CH_3CO^{18}OH$$

Trietylaxetoxisilan — Trietylsilanol

9.10.2 Các hợp chất chứa liên kết Si – C

Người ta có thể điều chế ankylsilan từ tetraclosilan và hợp chất cơ kim. Phản ứng của hợp chất cơ kẽm với tetraclosilan cho silan bốn lần thế :

$$\underset{\text{Đietyl kẽm}}{2(CH_3CH_2)_2Zn} + SiCl_4 \xrightarrow[-2ZnCl_2]{140-160^oC} \underset{\text{Tetraetylsilan}}{(CH_3CH_2)_4Si}$$

Phương pháp tổng hợp đi từ hợp chất cơ magie được dùng rộng rãi trong nhà máy và phòng thí nghiệm để điều chế các hợp chất cơ silic khác nhau. Phản ứng này có thể qua hai giai đoạn hoặc một giai đoạn.

Nếu tổng hợp hai giai đoạn thì phản ứng của hợp chất cơ magie với halogensilan sẽ cho hỗn hợp ankylsilan với mức độ thế khác nhau tùy theo tỉ lệ các tác nhân sử dụng :

$$\underset{\text{Metyl magie clorua}}{CH_3MgCl} + SiCl_4 \longrightarrow \underset{\text{Metyltriclosilan}}{CH_3SiCl_3} + \underset{\text{Đimetyldiclosilan}}{(CH_3)_2SiCl_2} + \underset{\text{Trimetylclosilan}}{(CH_3)_3SiCl} + \underset{\text{Tetrametylsilan}}{(CH_3)_4Si}$$

Các dung môi thường dùng là ete etylic, đibutyl ete, hỗn hợp ete và benzen (trong tổng hợp các silan thơm).

Tetraankyl silan xúc tác cho quá trình tạo thành hợp chất cơ magie trong môi trường benzen, vì vậy khi điều chế ankyl silan ta có thể thay dung môi ete dễ cháy bằng benzen.

Ngoài tetraclosilan, các cloankyl silan cũng tham gia phản ứng với hợp chất cơ magie, do đó ta có thể tổng hợp được các ankylsilan hỗn tạp một cách dễ dàng ; thí dụ :

$$\underset{\text{Etyl magie clorua}}{2CH_3CH_2MgCl} + \underset{\text{Đimetyldiclosilan}}{(CH_3)_2SiCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Đimetyldietylsilan}}{(CH_3CH_2)_2Si(CH_3)_2} + 2MgCl_2$$

Trong phản ứng tổng hợp một giai đoạn, hợp chất cơ magie được tạo thành trong môi trường phản ứng sẽ tương tác ngay với hợp chất silic có sẵn trong đó :

$$2CH_3Cl + 2Mg + SiCl_4 \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + 2MgCl_2$$

Phương pháp công nghiệp để sản xuất đimetyl điclosilan được thực hiện bằng cách cho hơi ankyl halogenua đi qua một khối tiếp xúc gồm 80 – 95% silic tinh khiết và 5 – 20% đồng (bột) :

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow{xt, t^o} (CH_3)_2SiCl_2$$

Tính chất

Nhiệt độ sôi của các ankyl silan gần với nhiệt sôi của các ankan tương ứng (bảng 9.5). Các ankyl silan rất bền đối với nhiệt : tetraetyl silan chỉ bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ cao hơn 500°C, còn tetraphenyl silan có thể chưng cất được ở 425°C.

Bảng 9.5 Nhiệt độ sôi của một số ankylsilan và ankan

Ankylsilan	t° sôi, °C	Ankan	t° sôi, °C
$(CH_3)_4Si$	26,5	$(CH_3)_4C$	9,5
$(CH_3)_3SiCH_2CH_3$	171,6	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	168,2
$(CH_3CH_2)_4Si$	157	$(CH_3CH_2)_4C$	146

Clo hóa tetrametylsilan ở pha khí ta được clometyltrimetylsilan với hiệu suất cao :

$$(CH_3)_4Si \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{Clometyltrimetylsilan}}{ClCH_2Si(CH_3)_3}$$

Clo hóa metylclosilan bằng khí clo với sự có mặt của chất xúc tác ($AlCl_3$, $FeCl_3$) hay chiếu sáng bằng tia tử ngoại ta được các hợp chất clo thế khác nhau :

$$\underset{\text{Metyltriclosilan}}{CH_3SiCl_3} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} \underset{\text{Clometyltriclosilan}}{ClCH_2-SiCl_3}$$

$$ClCH_2-SiCl_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} \underset{\text{Điclometyltriclosilan}}{Cl_2CH-SiCl_3}$$

$$Cl_2CH-SiCl_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} \underset{\text{Triclometyltriclosilan}}{Cl_3C-SiCl_3}$$

Tỉ lệ của các dẫn xuất clo tùy thuộc vào điều kiện clo hóa.

Các dẫn xuất C – halogen của ankylsilan dễ dàng bị thủy phân thành ancol :

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{CH_3COOH} [(CH_3)_3SiCH_2OCOCH_3] \xrightarrow[-CH_3COOK]{KOH} \underset{\text{Metyloltrimetylsilan}}{(CH_3)_3SiCH_2OH}$$

Cloankylsilan có thể tạo thành hợp chất cơ magie và cơ lithi ; các sản phẩm này phản ứng tiếp theo với cloankylsilan cho ta mạch cacbosilan :

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl \begin{cases} \xrightarrow[-LiCl]{+2Li} (CH_3)_3SiCH_2-Li \\ \xrightarrow{+Mg} (CH_3)_3SiCH_2-MgCl \end{cases} \xrightarrow[-MgCl_2 \text{ hay } -LiCl]{+(CH_3)_3SiCl} \underset{\text{Hexametyldisilylmetan}}{(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3}$$

Các silanol

Sự thủy phân các hợp chất cơ silic, trong đó silic liên kết với các nhóm halogen, ankoxi, axyloxi hoặc nhóm amino, ta được các silanol. Thí dụ :

$$R_3Si-Cl \xrightarrow{H_2O} R_3Si-OH$$

Các điankylsilandiol được điều chế bằng cách thủy phân êm dịu đimetoxi hoặc đietoxisilan :

$$(CH_3)_2Si(OCH_2CH_3)_2 \xrightarrow[-2CH_3CH_2OH]{H_2O} (CH_3)_2Si(OH)_2$$

Đimetyldietoxisilan — Đimetylsilandiol

Các silantriol không bền, có thể điều chế bằng cách thủy phân phenyltrimetoxisilan lẫn nước, ở nhiệt độ thấp với sự có mặt của vết axit axetic :

$$C_6H_5Si(OCH_3)_3 \xrightarrow[-3CH_3OH]{+3H_2O(CH_3COOH)} C_6H_5Si(OH)_3$$

Phenyltrimetoxisilan

Như vậy, các hợp chất cơ silic có thể chứa hai và ba nhóm hiđroxi ở một nguyên tử silic (silandiol và silantriol). Người ta không gặp những hợp chất tương tự trong số các dẫn xuất hiđroxi của hiđrocacbon.

Các silanol thấp là những chất dầu không màu, các silanol cao là những chất rắn, các silandiol và silantriol có cấu tạo tinh thể.

Tính chất hóa học của silanol rất đặc thù và chỉ có một số ít tính chất trùng với tính chất các ancol. Khắc hẳn với các ancol bậc ba, các trimetyl silanol tạo thành các silanolat không những với kim loại mà cả khi tác dụng với kiềm :

$$(CH_3)_3Si-OH \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} (CH_3)_3Si-ONa$$

Trimetylsilanol — Natri trimetylsilanolat

hay với các oxit kim loại nặng :

$$(CH_3)_3Si-OH \xrightarrow[-H_2O]{PbO} \begin{matrix}(CH_3)_3Si-O\\(CH_3)_3Si-O\end{matrix}\!\!>Pb$$

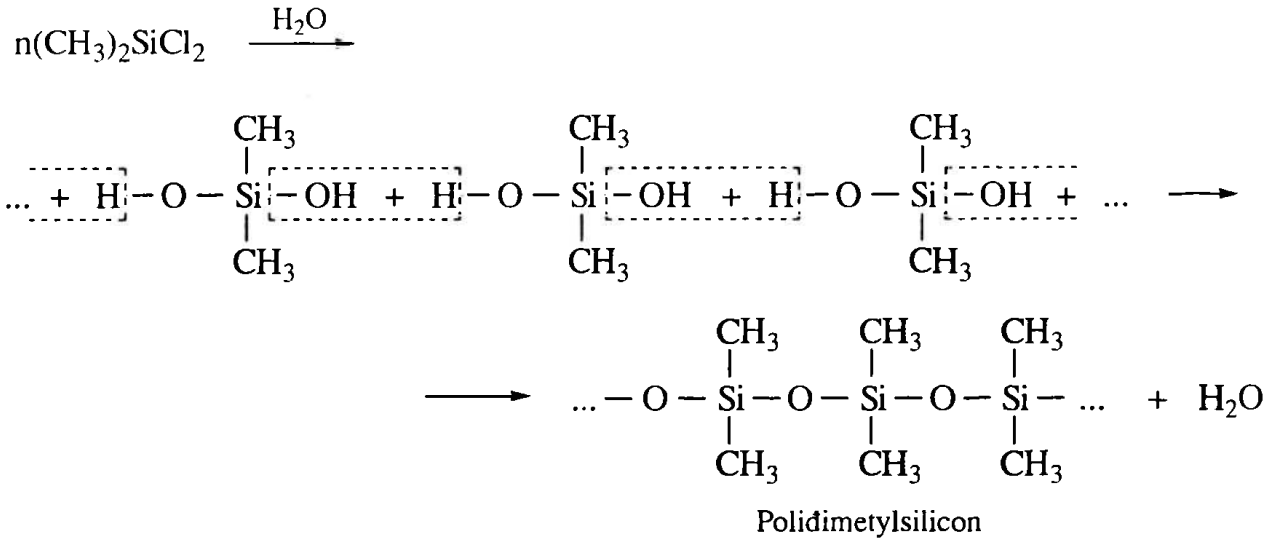
Trimetylsilanol — Chì hexametyldisilanolat

Với axit sunfuric, triankylsilanol được chuyển thành đisilyl sunfat :

$$2(CH_3CH_2)_3Si-OH \xrightarrow[-2H_2O]{H_2SO_4} \begin{matrix}(CH_3CH_2)_3Si-O\\(CH_3CH_2)_3Si-O\end{matrix}\!\!>SO_2$$

Hexaetyldisilyl sunfat

Tính chất điển hình nhất của các silanol, phân biệt hẳn các silanol với ancol là khả năng tách nước giữa nhiều phân tử của chúng và chuyển thành polisiloxan. Chẳng hạn khi thủy phân đimetyldiclosilan $(CH_3)_2SiCl_2$ hay đimetyldimetoxisilan $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ thì mới đầu các nguyên tử clo hay các nhóm ankoxi được thế bằng nhóm hiđroxi và sau đó các silanol sinh ra bị tách nước và tạo thành polidimetylsilicon :



Poliđimetylsilicon

Do có nhiều đặc tính quí báu, polisilicon được dùng làm vật liệu cách điện, chịu nhiệt, dùng làm cao su chịu dầu v.v...

9.11 Hợp chất cơ asen

Tương tự nitơ và photpho, hợp chất của asen với hiđro là asen hiđrua hay còn gọi là asin AsH_3. Tuy nhiên, asen là nguyên tố có độ dương điện lớn hơn nitơ và photpho do đó asen hiđrua kém bền hơn amoniac và photphin, còn hợp chất của nó với clo $AsCl_3$ lại bền hơn nitơ clorua NCl_3.

Các hợp chất ankyl hay aryl của asen được chia ra thành bậc một, bậc hai, bậc ba và bậc bốn :

$CH_3CH_2AsH_2$	$(CH_3CH_2)_2AsH$	$(CH_3CH_2)_3As$
Etyl asin	Đietyl asin	Trietyl asin

$(C_6H_5)_3As$	$[(CH_3CH_2)_4As]^+I^-$
Triphenylasin	Tetraetylasoni iođua

9.11.1 Phương pháp điều chế

Các asin bậc một được điều chế bằng cách khử monoankyliđicloasin bằng kẽm trong môi trường axit :

$$CH_3 - AsCl_2 + 4[H] \xrightarrow{Zn + HCl} CH_3AsH_2 + 2HCl$$

Metyl đicloasin — Metylasin

còn khi khử điarylcloasin ta được asin bậc hai :

$$(C_6H_5)_2AsCl + 4[H] \xrightarrow{Zn + HCl} (C_6H_5)_2AsH$$

Điphenylcloasin — Điphenylasin

Việc điều chế các asin bậc ba dễ dàng hơn nhiều. Các asin béo bậc ba được điều chế bằng cách cho hợp chất cơ magie tác dụng với asen triclorua :

$$3CH_3CH_2MgBr + AsCl_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3As + 3MgClBr$$

Etyl magie bromua — Trietylasin

Các asin thơm bậc ba cũng có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất cơ magie tác dụng với asen triclorua :

$$3C_6H_5MgBr + AsCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3As + 3MgClBr$$

hay bằng cách cho natri tác dụng với clobenzen và asen triclorua :

$$3C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6Na \longrightarrow (C_6H_5)_3As + 6NaCl$$

Clobenzen — Triphenylasin

Khi cho triankylasin phản ứng với ankyl halogenua ta được tetraankyl asoni halogenua, thí dụ :

$$(CH_3)_3As + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4As]^+I^-$$

Trimetyl asin — Tetrametylasoni iođua

9.11.2 Tính chất

Tính bazơ của asin kém hơn nhiều so với tính bazơ của amin và photphin. Tính bazơ tăng dần từ bậc một tới asin bậc ba. Asin bậc một không có khả năng tạo muối với axit vô cơ, asin bậc hai tạo muối nhưng dễ mất hiđro do tự oxi hóa, khi đó chuyển thành halogen asin :

$$[(CH_3)_2AsH_2]I \longrightarrow (CH_3)_2AsI + 2[H]$$

Đimetyliođasin

Dưới tác dụng của các chất oxi hóa các asin bậc một và bậc hai được chuyển thành các axit. Thí dụ :

$$CH_3AsH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3As(=O)(OH)(OH)$$

Metylasin — Axit monometyl asenic

$$(CH_3)_2AsH \xrightarrow{[O]} (CH_3)_2As(=O)(OH)$$

Đimetylasin — Axit đimetyl asenic

Khi oxi hóa, asin bậc ba được chuyển thành oxit :

$$(CH_3)_3As \xrightarrow{[O]} (CH_3)_3As \rightarrow O$$

Trimetylasin — Trimetylasin oxit

Trong số dẫn xuất ankyl của asen thì quan trọng nhất là các dẫn xuất của asin bậc hai, thí dụ tetrametylđiasin hay còn gọi là cacodyl. Cacodyl được tạo thành bằng cách cho kim loại nhóm hai tác dụng với đimetylcloasin :

$$2(CH_3)_2AsCl + Zn \longrightarrow (CH_3)_2As - As(CH_3)_2$$

Đimetylcloasin — Cacodyl

Cacodyl là chất lỏng không màu (t_s 165°C) rất độc, dễ dàng tự bốc cháy trong không khí.

9.12 Hợp chất cơ antimon

Antimon tạo thành những loại hợp chất tương tự loại hợp chất của asen. Nhưng liên kết của antimon với cacbon kém bền hơn liên kết của asen với cacbon và liên kết của photpho với cacbon.

Trong số các dẫn xuất ankyl của antimon, stibin R_3Sb dễ dàng được điều chế bằng cách cho hợp chất cơ magie phản ứng với antimon triclorua. Thí du :

$$3CH_3CH_2MgCl + SbCl_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3Sb + 3MgCl_2$$

Etyl magie clorua — Trietylstibin

Triankylstibin phản ứng với ankyl halogenua cho ta muối tetraankyl stiboni. Thí dụ :

$$(CH_3CH_2)_3Sb + CH_3CH_2I \longrightarrow [(CH_3CH_2)_4Sb]^+I^-$$

Trietylstibin — Etyl iođua — Tetraetylstiboni iođua

Tetraetylstiboni iođua tác dụng với oxit bạc ẩm tạo thành tetraetylstiboni hiđroxit :

$$2[(CH_3CH_2)_4Sb]^+I^- + Ag_2O + H_2O \longrightarrow [(CH_3CH_2)_4Sb]^+OH^- + 2AgI$$

Tetraetylstiboni hiđroxit

Tetraankylstiboni hiđroxit là những bazơ mạnh, có khả năng tạo muối với các axit hữu cơ cũng như axit vô cơ. Về tính chất nó giống các hiđroxit của kim loại kiềm.

Các hợp chất thơm của antimon kiểu Ar_3Sb có thể điều chế bằng cách cho hợp chất cơ magie phản ứng với antimon triclorua hoặc bằng phương pháp sau :

$$3C_6H_5Cl + SbCl_3 + 6Na \longrightarrow (C_6H_5)_3Sb + NaCl$$

Triphenylstibin

Còn các hợp chất thơm kiểu $ArSbCl_2$ và Ar_2SbCl thường được điều chế qua hợp chất điazoni :

$$C_6H_5\overset{+}{N} \equiv N[SbCl_4]^- + Zn \longrightarrow C_6H_5SbCl_2 \text{ [hay } (C_6H_5)_2SbCl \text{ hay } (C_6H_5)_3Sb]$$

Phenylđiazoni antimon clorua — (I) — (II) — (III)

Tùy theo điều kiện tiến hành phản ứng, ta có thể thu được sản phẩm I, sản phẩm II, hay sản phẩm III.

Nhiều hợp chất cơ antimon như natri *p*-aminophenyl antimonit $[H_2NC_6H_4Sb(O)(ONa)_2]$ hay stibosan (natri *m*-clo-*p*-axetylaminophenyl antimonit) v.v... được dùng làm thuốc trị các bệnh vùng nhiệt đới như bệnh buồn ngủ và một vài bệnh khác nữa.

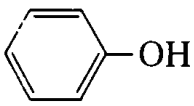
Một số stibin bậc ba có nhiều ứng dụng trong kĩ thuật và được sản xuất với quy mô công nghiệp. Chẳng hạn các triankyl- và triarylstibin được dùng làm xúc tác trong phản ứng trùng hợp hóa olefin và các monome vinylic. Triphenyl stibin trộn lẫn với pentacacbonyl sắt $Fe(CO)_5$ được dùng làm chất chống nổ cho nhiên liệu động cơ. Nó còn được dùng làm chất ức chế sự trùng hợp hóa, làm chất phụ gia dầu nhờn. Ngoài ra người ta cũng dùng triphenylstibin làm chất xua đuổi mối.

Chương 10

ANCOL, PHENOL VÀ ETE

Khi thay thế nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng nhóm hiđroxi (hay hiđroxyl) OH ta được những dẫn xuất hiđroxi, gọi là **ancol** hay **phenol** tuỳ theo bản chất của gốc hiđrocacbon liên kết với nhóm hiđroxi.

Phenol khác với ancol ở chỗ trong phân tử phenol nhóm hiđroxi liên kết trực tiếp với vòng thơm, còn trong phân tử ancol, nhóm hiđroxi có thể liên kết với một gốc no, gốc không no hay ở mạch nhánh của vòng thơm. Thí dụ :



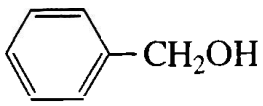
Phenol

CH_3CH_2OH

Ancol no

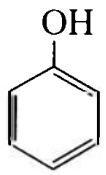
$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}OH$

Ancol không no

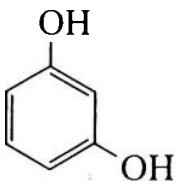


Ancol thơm

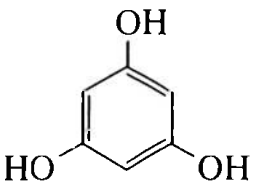
Tuỳ theo số lượng nhóm hiđroxi trong phân tử, người ta phân biệt dẫn xuất monohiđroxi, dẫn xuất đihiđroxi, dẫn xuất trihiđroxi... hay dẫn xuất polihiđroxi nói chung. Cụ thể là trong dãy phenol ta phân biệt monophenol, điphenol, triphenol... poliphenol, còn trong dãy ancol ta có monoancol (monol), điol, triol... và poliol. Thí dụ :



Monophenol



Điphenol



Triphenol

CH_3CH_2OH

Monol

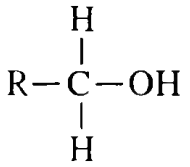
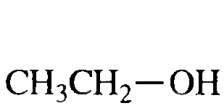
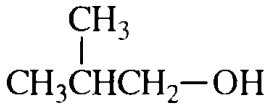
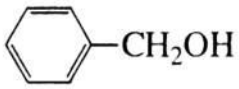
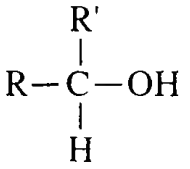
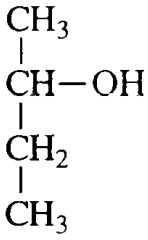
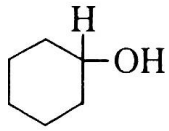
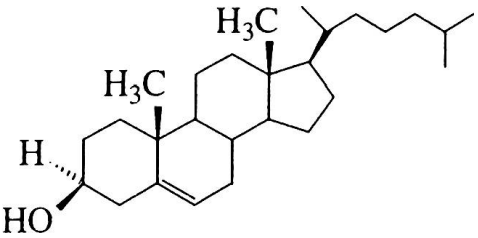
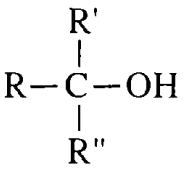
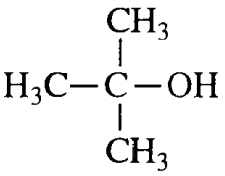
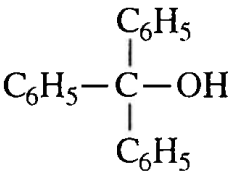
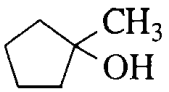
$HOCH_2CH_2OH$

Điol

$HOCH_2CHOHCH_2OH$

Triol

Đối với ancol người ta còn phân biệt **ancol bậc một**, **ancol bậc hai** và **ancol bậc ba** tuỳ theo nhóm hiđroxi liên kết với **cacbon bậc một**, **bậc hai** hay **bậc ba**. Dưới đây dẫn ra một số thí dụ về ancol bậc một, ancol bậc hai và ancol bậc ba.

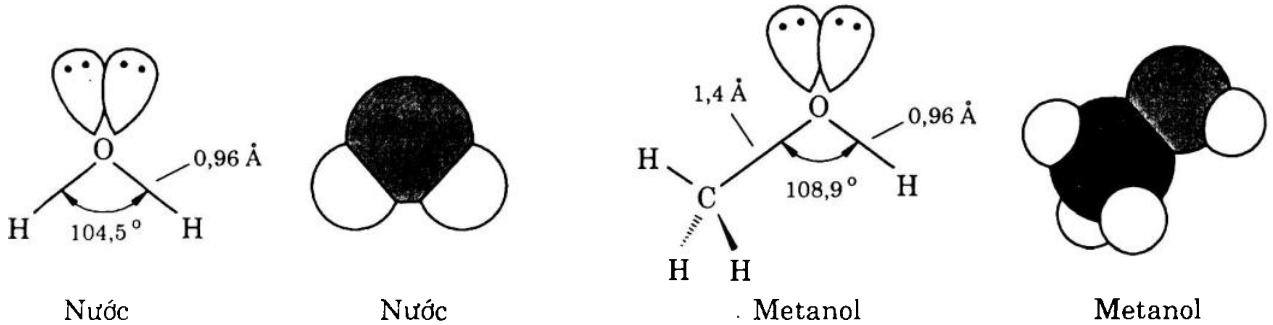
Loại ancol	Cấu tạo	Thí dụ
Ancol bậc 1		 Etanol  2-Metylpropan-1-ol  Ancol benzylic
Ancol bậc 2		 Butan-2-ol  Xiclohexanol  Cholesterol
Ancol bậc 3		 2-Metylpropan-2-ol  Triphenylmetanol  1-Metylxiclopentanol

A. ANCOL

A_1. MONOANCOL

10.1 Cấu trúc của ancol

Ancol có cấu trúc tương tự nước, với một nhóm ankyl thay thế một nguyên tử hiđro của nước. Hình 10.1 dẫn ra sự so sánh cấu trúc của nước và của metanol. Cả hai đều có nguyên tử oxi lai hóa sp^3, nhưng góc liên kết C – O – H trong metanol (108,9°) lớn hơn đáng kể góc liên kết H – O – H trong nước (104,5°) bởi vì nhóm metyl lớn hơn nhiều so với nguyên tử hiđro. Độ dài liên kết O – H trong nước và metanol giống nhau (0,96 Å), nhưng liên kết C – O lại dài hơn nhiều (1,43 Å) cho thấy bán kính cộng hóa trị của cacbon lớn hơn so với hiđro.



Nước Nước Metanol Metanol

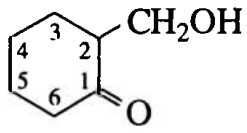
Hình 10.1 Sự so sánh cấu trúc của nước và của metanol

10.2 Danh pháp và đồng phân

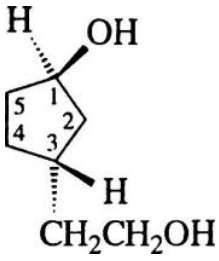
Đối với một ancol có thể có ba cách gọi tên khác nhau.

Tên gọi thường xuất phát từ tên của gốc hiđrocacbon, được bổ sung hậu tố **ic** và đặt từ "ancol" trước tên gốc (x. bảng 10.1). Theo cách gọi **tên cacbinol**, người ta gọi ancol đơn giản nhất metanol là cacbinol, còn các ancol khác được coi là những dẫn xuất thế ở nhóm metyl của cacbinol.

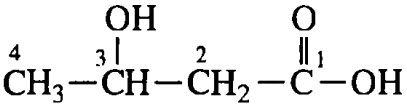
Tên gọi IUPAC xuất phát từ tên gọi của hiđrocacbon tương ứng, có thêm hậu tố **ol**



2-Hiđroximetyl-
-xiclohexanon



trans-3-(2-Hiđroxietyl)-
-xiclopentanol



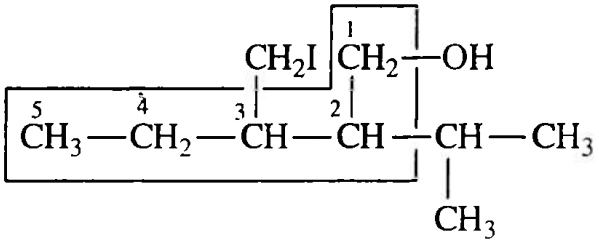
Axit 3-hiđroxibutanoic

Hiện tượng đồng phân ở ancol cũng tương tự như ở dẫn xuất halogen (x. chương 8).

Bảng 10.1 Tên gọi của một số ancol

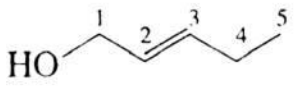
Công thức	Tên thường	Tên cacbinol	Tên IUPAC
CH_3OH	Ancol metylic	Cacbinol	Metanol
CH_3CH_2OH	Ancol etylic	Metylcacbinol	Etanol
$CH_3CH_2CH_2OH$	Ancol *n*-propylic	Etylcacbinol	Propan-1-ol
$(CH_3)_2CHOH$	Ancol isopropylic	Đimetylcacbinol	Propan-2-ol
$(CH_3)_3COH$	Ancol *tert*-butylic	Trimetylcacbinol	2-Metylpropan-2-ol
$CH_2 = CH - CH_2OH$	Ancol alylic	Vinylcacbinol	Prop-2-en-1-ol
$C_6H_5CH_2OH$	Ancol benzylic	Phenylcacbinol	Phenylmetanol
$HOCH_2 - CH_2OH$	Etylenglicol		Etan-1,2-điol

Việc đánh số mạch cacbon phải giữ cho nhóm hiđroxi ở gần đầu mạch.

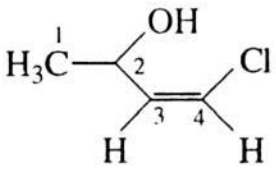


3-(Iođmetyl)-2-isopropylpentan-1-ol

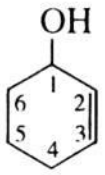
Đối với các ancol có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba, ta vẫn dùng hậu tố **ol** trong tên gọi của anken hay ankin.



trans-Pent-2-en-1-ol



(Z)-4-Clobut-3-en-2-ol



Xiclohex-2-en-1-ol

Nếu gặp trường hợp cấu trúc phân tử quá phức tạp hoặc nhóm hiđroxyl thuộc phần thứ yếu thì nhóm chức OH có thể được gọi tên như một nhóm thế.

10.3 Tính chất vật lý

Hầu hết các ancol thông thường, tới 11 hay 12 cacbon đều là chất lỏng ở nhiệt độ thường. Metanol và etanol là chất lỏng linh động dễ bay hơi, có mùi đặc trưng. Các ancol cao hơn (từ butanol đến đecanol) hơi sánh và một số đồng phân phân nhánh cao là chất rắn ở nhiệt độ thường. Bảng 10.2 dẫn ra tính chất vật lý của một số ancol.

Bảng 10.2 Hằng số vật lý của một số ancol

Hợp chất	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}	Tính tan, g/100g H_2O
Metanol	CH_3OH	– 97	65	0,793	∞
Etanol	CH_3CH_2OH	– 115	78,3	0,789	∞
Propan-1-ol	$CH_3CH_2CH_2OH$	– 126	97	0,804	∞
Propan-2-ol	$(CH_3)_2CHOH$	– 90	82	0,79	∞
Butan-1-ol	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	– 90	117	0,81	9
Butan-2-ol	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	– 115	100	0,81	26
2-Metylpropan-1-ol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	– 108	108	0,802	10,2
2-Metylpropan-2-ol	$(CH_3)_3COH$	25,5	83	0,789	∞
Pentan-1-ol	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	– 79	138	0,817	2,3
3-Metylbutan-1-ol	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	– 117	132	0,813	2
2,2-Đimetylpropan-1-ol	$(CH_3)_3CCH_2OH$	52	113	0,81	
Xiclopentanol	xiclo-C_5H_9OH	– 19	141	0,95	
Hexan-1-ol	$CH_3(CH_2)_5OH$	– 52	156	0,82	0,6
Xiclohexanol	xiclo-$C_6H_{11}OH$	25	162	0,962	3,6
Heptan-1-ol	$CH_3(CH_2)_6OH$	– 34	176	0,82	0,2
Octan-1-ol	$CH_3(CH_2)_7OH$	– 16	194	0,83	0,05
Nonan-1-ol	$CH_3(CH_2)_8OH$	– 6	214	0,83	
Đecan-1-ol	$CH_3(CH_2)_9OH$	6	233	0,83	

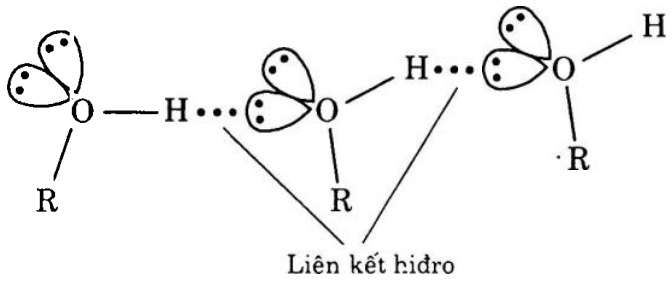
Bảng 10.2 (tiếp)

Hợp chất	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}	Tính tan, g/100g H_2O
Prop-2-en-1-ol	$H_2C = CH - CH_2OH$	– 129	97	0,85	∞
Phenylmetanol	$C_6H_5CH_2OH$	– 15	205	1,046	4
1-Phenyletanol	$C_6H_5CHOHCH_3$		205	1,013	
2-Phenyletanol	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	– 27	221	1,02	1,6
Điphenylmetanol	$(C_6H_5)_2CHOH$	69	298		
Triphenylmetanol	$(C_6H_5)_3COH$	162	380	1,20	

Nếu so sánh tính chất vật lý của ancol với hiđrocacbon và nhiều dẫn xuất khác có khối lượng phân tử (M) tương đương, ta thấy có nhiều điểm khác biệt rõ rệt, nhất là ở các chất đầu dãy đồng đẳng. Chẳng hạn ancol tương đối kém bay hơi có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao hơn rất nhiều :

Hợp chất	CH_3CH_2OH	CH_3OCH_3	$CH_3CH_2CH_3$
M	46	46	44
t_s (°C)	78	– 25	– 42
t_{nc} (°C)	– 115	– 140	– 187

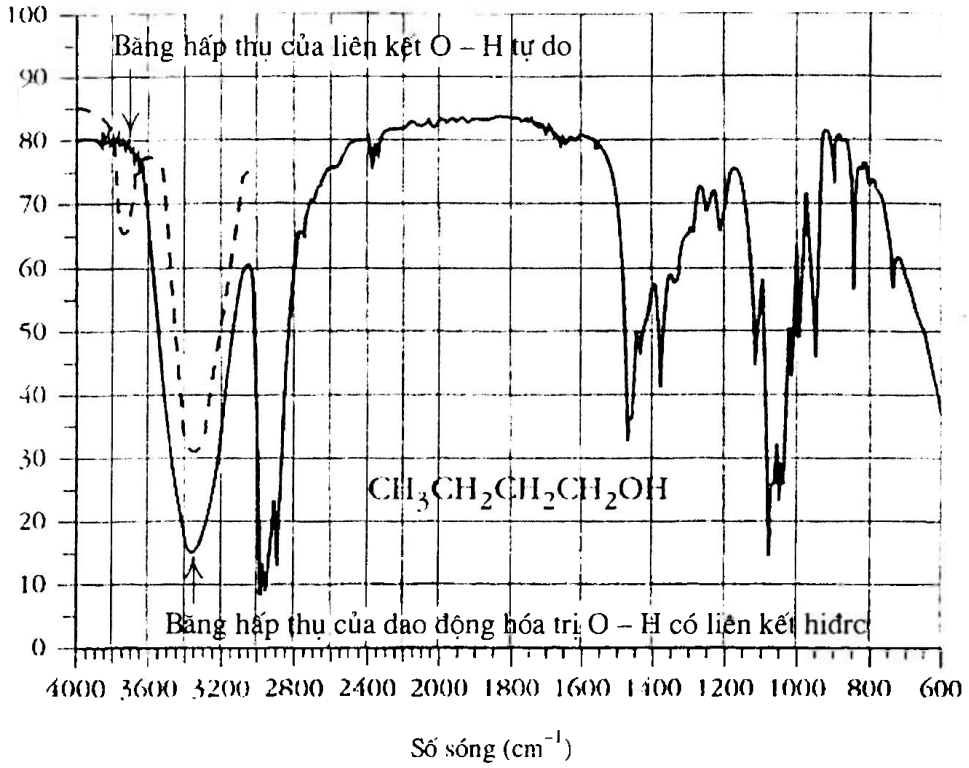
Sở dĩ có sự khác biệt nói trên là do các phân tử ancol ràng buộc với nhau thành phân tử lớn bằng những liên kết yếu, có tính chất tĩnh điện, gọi là liên kết hiđro (biểu diễn bằng đường chấm).



Tính chất phổ của ancol

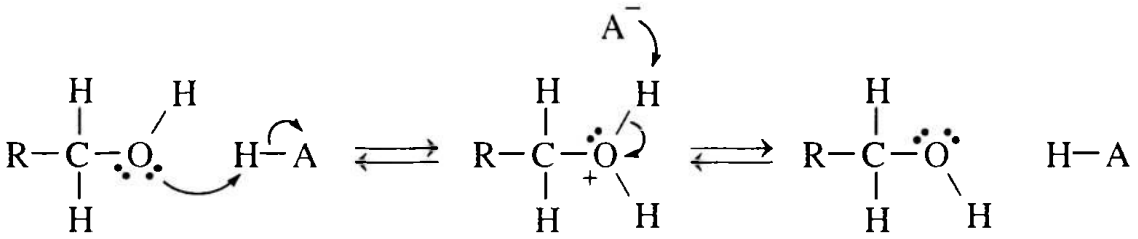
Phổ hồng ngoại của ancol có dải hấp thụ đặc trưng mạnh ở vùng từ 3400 đến 3200 cm^{-1} của dao động hóa trị OH (x. thêm 7.3). Vị trí chính xác và hình dáng của dải này phụ thuộc vào mức độ liên kết hiđro trong mẫu chất. Phổ hồng ngoại của butan-1-ol tinh khiết trên hình 10.2 chẳng hạn, cho thấy dải hấp thụ rộng và mạnh ở 3350 cm^{-1}. Đó là kết quả của liên kết hiđro trong ancol lỏng tinh khiết, nên đỉnh hấp thụ rộng và mạnh. Đường chấm chấm thêm vào từ 3800 đến 3000 cm^{-1} là phổ hồng ngoại của dung dịch butan-1-ol loãng (~ 1%) trong CCl_4. Vì chỉ có ít liên kết hiđro trong dung dịch loãng của ancol, nên một dải hấp thụ nhọn xuất hiện ở khoảng 3650 cm^{-1} (của dao động hóa trị OH tự do) cùng với dải rộng và mạnh ở 3350 cm^{-1}.

Các hợp chất có liên kết C – O (ancol và ete) nói chung đều có một dải hấp thụ mạnh trong vùng 1000 – 1200 cm^{-1}. Bởi vì các nhóm chức khác cũng có các dải hấp thụ trong vùng "vân ngón tay" này nên dải hấp thụ trên ít đặc trưng hơn cho ancol so với dải hấp thụ ở vùng từ 3640 đến 3200 cm^{-1}.



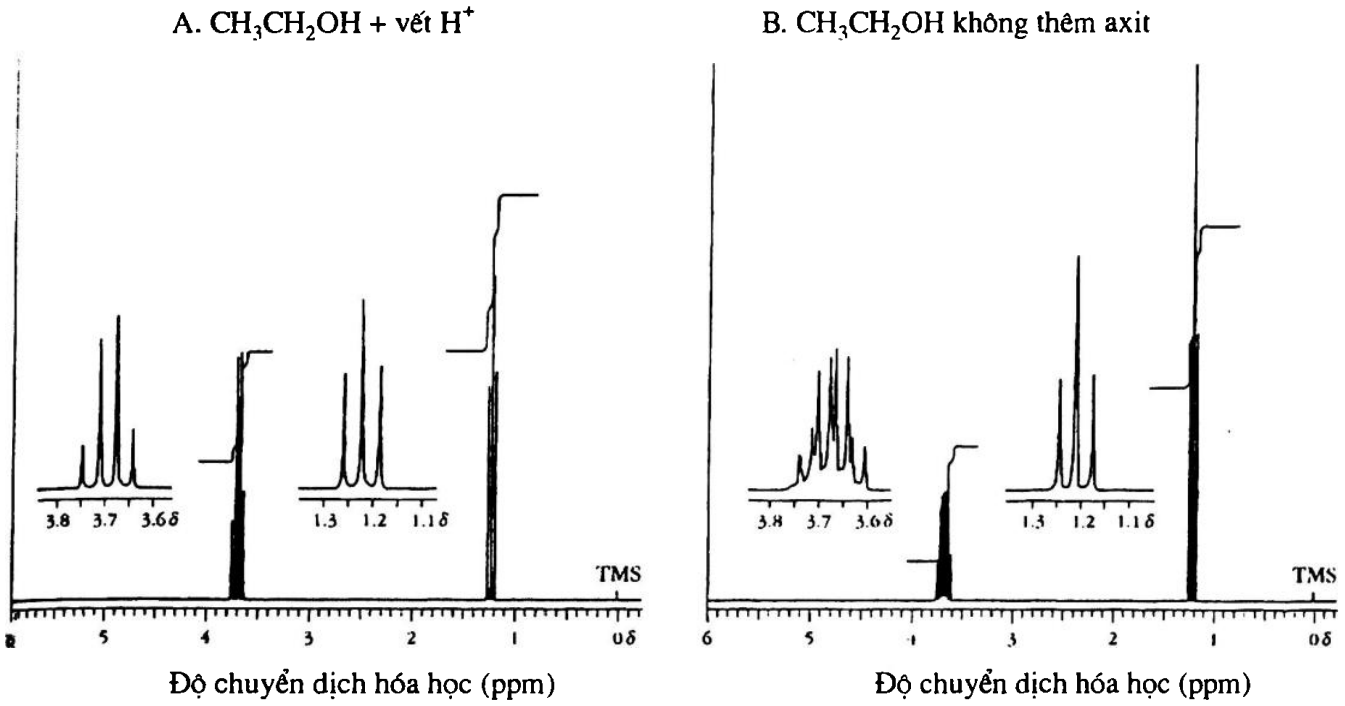
Hình 10.2 Phổ hồng ngoại của butan-1-ol

Trong phổ ^{13}C-NMR của ancol, tín hiệu của nguyên tử cacbon liên kết với nhóm hiđroxi nằm ở trường thấp hơn so với nguyên tử cacbon không thế tương ứng do ảnh hưởng hút electron của nguyên tử oxi ở nhóm hiđroxi. Nguyên tử cacbon liên kết với nhóm hiđroxi ở xiclohexanol chẳng hạn, nằm ở trường thấp hơn (δ 70,0) so với các nguyên tử cacbon không thế trong phân tử. Độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử hiđro liên kết với oxi trong phổ ^{1}H-NMR phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ. Tín hiệu của nguyên tử hiđro ở nhóm OH, nếu có, thường nằm ở miền phổ δ 0,5 đến 4,5. Tương tác spin-spin vicinal giữa nguyên tử hiđro liên kết với nguyên tử oxi và các nguyên tử hiđro bên cạnh gắn với nguyên tử cacbon thì thường không quan sát thấy do vết tạp chất axit trong mẫu chất đã xúc tác cho sự trao đổi giữa nguyên tử hiđro-hiđroxi và proton của tạp chất axit.



Quá trình này xảy ra nhanh so với thời gian quét phổ NMR, nên hiệu ứng tương tác spin-spin bị loại trừ và không thấy trên phổ.

Tốc độ trao đổi hiđro có thể được loại trừ bằng cách tinh chế cẩn thận ancol và dung môi để loại bỏ tạp chất axit xúc tác cho sự trao đổi hiđro. Điều này được thể hiện qua hai phổ ^{1}H-NMR của etanol trong hình 10.3. Trong phổ ^{1}H-NMR của mẫu etanol có thêm axit clohiđric ở hình 10.3 chỉ có phần đa vạch của nhóm etyl. Không có sự tương tác nào xảy ra bởi sự trao đổi nhanh làm cho các nguyên tử hiđro metylen tương tác với cùng một số lượng nguyên tử hiđro ở nhóm hiđroxi có spin α và spin β, điều đó có nghĩa là các nguyên tử hiđro ở nhóm hiđroxi có spin bằng 0. Ngược lại, tốc độ trao đổi hiđro ở mẫu etanol tinh khiết thì chậm đến nỗi mỗi một tín hiệu trong quartet của nhóm metylen bị tách thành hai do tương tác với nguyên tử hiđro của nhóm – OH.



Hình 10.3 A. Miền δ 6,0 đến 0,0 của phổ ^{1}H-NMR của etanol có cho thêm HCl chỉ ra sự tách vạch điển hình của nhóm etyl, vì nguyên tử hiđro của nhóm – OH và các nguyên tử hiđro metylen không có sự tương tác với nhau do sự trao đổi proton.

B. Mỗi tín hiệu trong nhóm quartet của nhóm metylen trong phổ ^{1}H-NMR ở etanol tinh khiết phân tách thành hai do tương tác bởi nguyên tử hiđro của nhóm – OH .

Tín hiệu của nguyên tử hiđro ở nhóm hiđroxi thường có thể nhận ra bằng cách trao đổi nó với đơteri. Người ta lắc mẫu chất với đơteri oxit, D_2O. Các nguyên tử hiđro bất biến có khả năng trao đổi được sẽ được thay thế nhanh chóng bởi nguyên tử đơteri.

$$RCH_2OH + D_2O \rightleftharpoons RCH_2OD + DOH$$

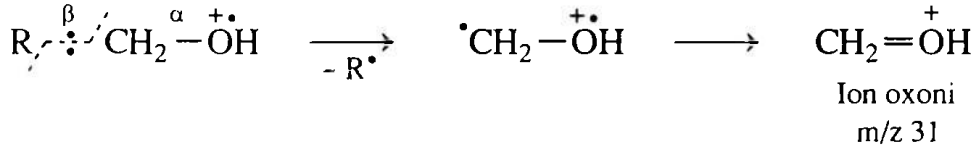
Tín hiệu của đơteri không xuất hiện trong phổ ^{1}H-NMR nên sự trao đổi nguyên tử hiđro ở nhóm hiđroxi bằng đơteri dẫn đến làm mất tín hiệu ^{1}H-NMR của nó.

Các ion phân tử của ancol được tạo ra do tác động va đập của electron làm cho một electron của cặp electron không phân chia của nguyên tử oxi bị mất đi và tạo ra ion gốc :

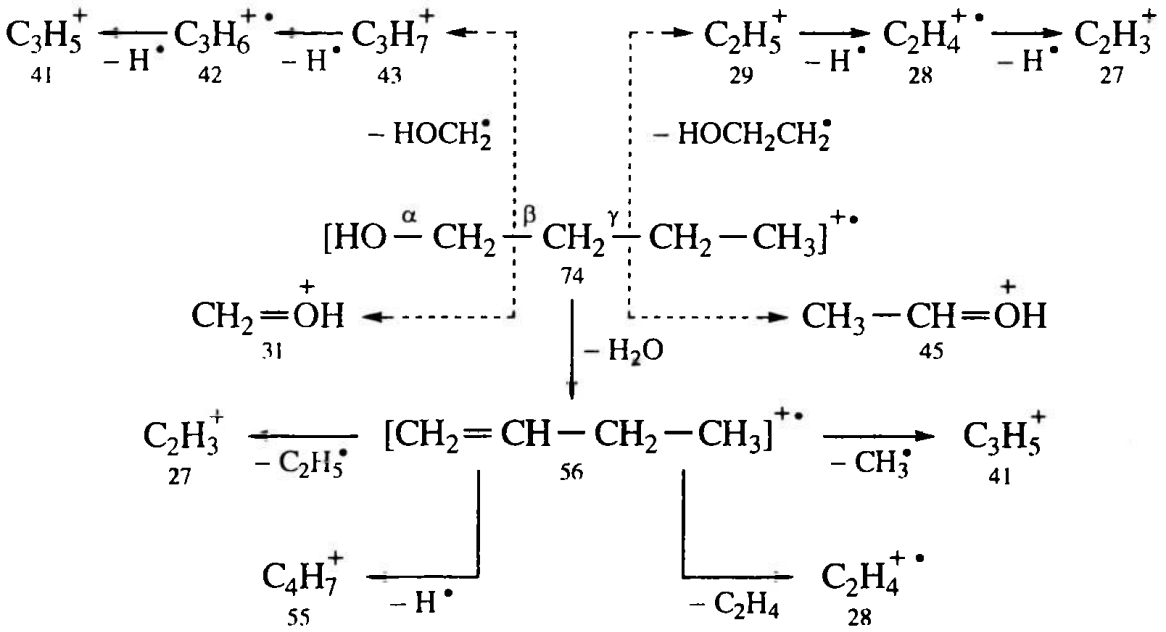
$$R-\ddot{O}H + e^- \longrightarrow R-\overset{+\bullet}{\ddot{O}}H + 2e^-$$

Cường độ ion phân tử của những monoancol bậc một và bậc hai loại thấp ($C_1 - C_4$) không lớn, còn ở các ancol bậc ba và các ancol cao bất kỳ nào khác đều không có pic này.

Nhờ sự định vị của điện tích ở nguyên tử oxi trong ion phân tử M^+ mà liên kết C – C trong gốc hiđrocacbon dễ dàng bị phân rã. Hướng ưu tiên của sự phân rã này là đứt gãy liên kết β (β-C – C) với sự hình thành ion oxoni bền hơn với số chẵn electron được bền hóa bởi sự xen phủ giữa các obitan p của các nguyên tử cacbon và oxi :



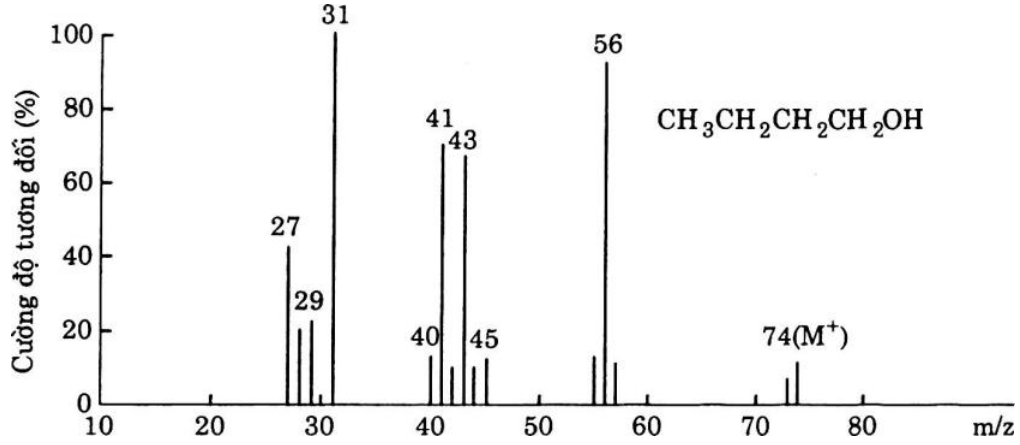
Pic $CH_2 = \overset{+}{O}H$ với m/z 31 là đặc trưng cho các ancol bậc một, $R - CH = \overset{+}{O}H$ cho ancol bậc hai, $RR'C = \overset{+}{O}H$ cho ancol bậc ba. Khi có mặt một vài liên kết β-C – C thì sự tách ưu tiên theo hướng tạo ra gốc hiđrocacbon bền vững hơn. Dưới đây dẫn ra thí dụ về sự phân mảnh ion phân tử của butan-1-ol (số đặt dưới ion là giá trị m/z) cũng như phổ khối lượng của ancol này (hình 10.4)



Cùng với sự đứt gãy β, những phân rã các liên kết C – C trong ion phân tử các ancol cũng xảy ra các đứt gãy γ, δ v.v... nhưng xác suất kém hơn, nhờ đó mà dãy ancol tạo ra các ion oxoni và dãy các ion hiđrocacbon có thành phần $[C_nH_{2n+1}]^+$, $[C_nH_{2n}]^+$ và $[C_nH_{2n-1}]^+$ thường có cường độ vượt trội. Dãy các ion của ancol bậc một có công thức tổng quát 31 + 14n, ở đây n là số nhóm metylen.

Đehiđrat hóa là một quá trình quan trọng khác của sự phân mảnh ion phân tử. Pic ion $[M-H_2O]^+$ ở ancol bậc một thường đủ mạnh. Ngoài ra, ở các ancol bậc hai và bậc ba thường quan sát thấy sự loại bỏ nhóm hiđroxi ra khỏi ion M^+ dưới dạng gốc. Bởi vì các ancol có xu hướng loại nước dưới tác động của nhiệt, nên để ghi phổ khối lượng người ta

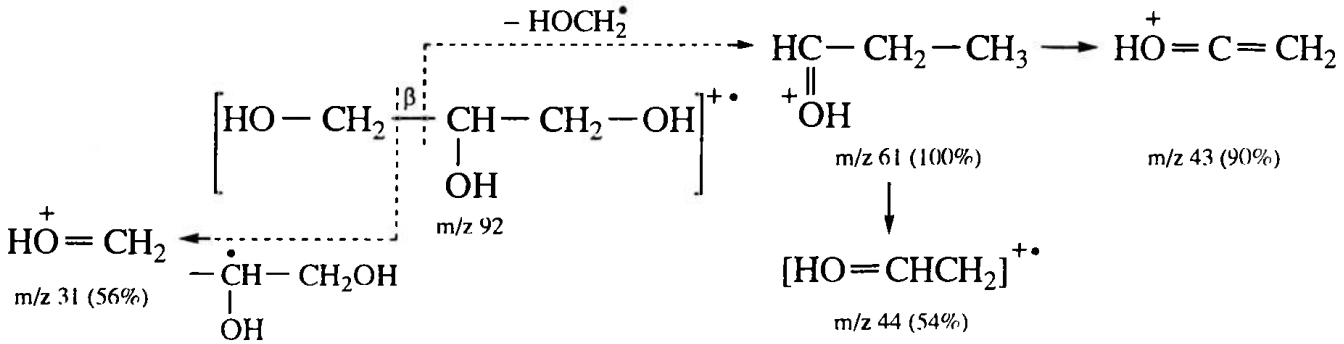
chuyển chúng thành các dẫn xuất dễ bay hơi, thường dùng nhất là trimetylsilyl ete $(CH_3)_3SiOR$.



Hình 10.4 Phổ khối lượng của butan-1-ol

Cường độ pic ion M^+ của điol và triol trong phổ khối lượng rất nhỏ hoặc là hoàn toàn không quan sát thấy, đó là đặc điểm cần ghi nhớ.

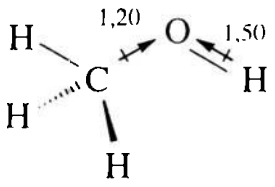
Xu hướng chung của sự phân mảnh ở thí dụ của glixerin nêu ra dưới đây chỉ ra sự tương tự ở các monoancol (con số trong ngoặc là cường độ tương đối của pic).



Những pic cường độ lớn trong phổ khối lượng là do đứt gãy liên kết β để tách nước của ion phân tử M^+ (loại trừ các *vic*-điol) và các ion mảnh cũng loại nhóm hiđroxyl dưới dạng gốc tự do.

10.4 Tính chất hóa học

Trong phân tử ancol, nhóm chức đặc trưng có vai trò quyết định đến tính chất phân tử là nhóm O – H hay C – O – H. Các liên kết C – O và O – H thường rất bền vì năng lượng của các liên kết đó khá lớn [86 kcal/mol (360 kJ/mol) và 110 kcal/mol (462 kJ/mol)]. Tuy vậy, các liên kết C – O và O – H lại phân cực mạnh theo kiểu $C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ và $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ vì oxi có độ âm điện rất lớn. Sự phân cực đó biểu hiện ở momen lưỡng cực (μ, D) của các liên kết trong phân tử metanol như sau :

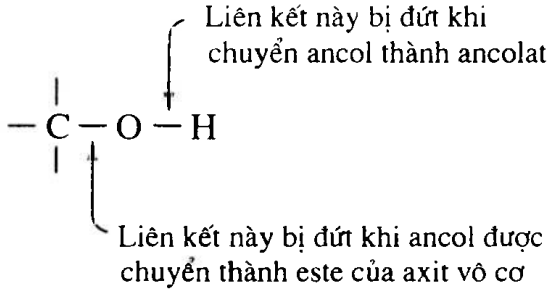


Các góc hóa trị là 109° và 110° cho thấy sự lai hóa sp^3 không phải chỉ đối với nguyên tử cacbon mà cả oxi nữa. Độ dài của liên kết O – H trong ancol tương tự như trong nước.

Độ dài liên kết, Å	Góc liên kết
C – H, 1,10	H – C – H, 109°
O – H, 0,96	H – C – O, 110°
C – O, 1,43	C – O – H, 108,9°

Tuỳ theo đặc điểm cấu tạo của gốc hiđrocacbon, sự phân cực của liên kết C – O có thể tăng hay giảm, khi đó độ phân cực của liên kết O – H cũng biến đổi nhưng theo hướng ngược lại. Nói cách khác, C – O càng ít phân cực thì O – H phân cực càng mạnh và ngược lại.

Do đặc điểm cấu tạo như trên, các ancol dễ tham gia phản ứng dị li. Khi đó có thể chỉ đứt liên kết O – H (phản ứng thế hiđro bằng kim loại, các phản ứng tạo ete và este hữu cơ, v.v...) hoặc liên kết C – O (các phản ứng tạo este của axit vô cơ mạnh, v.v...) hoặc một trong hai liên kết đó cùng với liên kết C – H ở gốc hiđrocacbon (phản ứng tách nước, các phản ứng đehiđro hóa, oxi hóa, v.v...)



10.4.1 Tính axit. Phản ứng tạo thành ancolat kim loại

Các ancol nói chung là những **axit rất yếu** tương tự nước. Các ancol no như metanol, etanol, propanol, v.v... phân li còn yếu hơn cả nước mà ta vẫn coi là trung tính, vì rằng các gốc ankyl có hiệu ứng + I. Chính hiệu ứng này đã làm giảm sự phân cực của liên kết O – H (so với HOH) và giảm độ ổn định của anion RO^- (so với HO^-).

$$CH_3 \rightarrow O - H \qquad\qquad CH_3 \rightarrow O^-$$

Khi thay thế nguyên tử hiđro trong nhóm CH_3 của metanol bằng những nhóm nguyên tử khác nhau, tính axit của ancol sẽ thay đổi. Các nhóm có hiệu ứng +I (CH_3, C_2H_5, v.v...) làm giảm tính axit, trái lại các nhóm có hiệu ứng – I (CH_2Cl, CF_3, $C \equiv CH$, v.v...) làm cho lực axit tăng lên (x. bảng 10.3). Trong nhiều trường hợp, giữa hằng số ion hóa của ancol và hằng số cảm ứng của nhóm thế X trong XCH_2OH có sự phụ thuộc bậc nhất.

Bảng 10.3 Hằng số pK_a của một số ancol và nước

Hợp chất	pK_a	Hợp chất	pK_a
$(CH_3)_3C-OH$	20	$ClCH_2-CH_2-OH$	14,3
CH_3CH_2-OH	18	$CH\equiv C-CH_2-OH$	13,6
CH_3-OH	16	Cl_2CH-CH_2-OH	12,9
HOH	15,7	F_3C-CH_2-OH	12,4
$HOCH_2-CH_2-OH$	15,1	$(F_3C)_2CH-OH$	9,3
$CH_3OCH_2-CH_2-OH$	14,8	$(F_3C)_3C-OH$	5,4

Từ các dữ kiện ở bảng trên ta có thể sơ bộ nhận xét rằng trong dãy các ancol no không có nhóm thế, tính linh động của nguyên tử hiđro giảm theo thứ tự sau :

Ancol bậc 1 > ancol bậc 2 > ancol bậc 3

Còn trong dãy các ancol no có nhiều nhóm thế – I ta có thứ tự ngược lại.

Do có tính axit yếu, ancol tác dụng được với kim loại kiềm tạo thành những **ancolat** hay là **ankoxit kim loại**.

$$2R-\ddot{O}-OH + 2Na \longrightarrow 2R-\ddot{O}:^{-}\ Na^{+} + H_2\uparrow$$

$$2R-\ddot{O}-OH + 2K \longrightarrow 2R-\ddot{O}:^{-}\ K^{+} + H_2\uparrow$$

Khả năng phản ứng của ancol với natri và kali giảm dần theo bậc của R :

metyl > R bậc một > R bậc hai > R bậc ba.

Natri phản ứng nhanh với ancol bậc một và phản ứng chậm với ancol bậc hai. Kali hoạt động hơn natri và thường được cho phản ứng với ancol bậc ba và ancol bậc hai.

Thí dụ :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-OH \xrightarrow{Na} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CHO^{-}}}\ Na^{+}$$

Propan-2-ol — Natri isopropylat (100%)

Ngoài các ancolat kim loại kiềm, người ta còn biết nhiều ancolat của những kim loại khác, nhưng đa số phải điều chế bằng con đường gián tiếp.

Tất cả các ancolat kim loại kiềm là những chất rắn, khi đun nóng chúng chỉ có thể bị phân huỷ (ở nhiệt độ cao) chứ không chảy lỏng vì đó là những hợp chất ion điển hình. Các ancolat nhôm trái lại, có thể chưng cất dưới áp suất thấp, vì các liên kết O – Al ở đây có đặc tính cộng hóa trị phân cực.

Vì ancol là những axit rất yếu nên các ancolat, nhất là ancolat kim loại kiềm rất dễ bị thuỷ phân. Thí dụ :

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$$

Natri etylat — Etanol

hay $$C_2H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + HO^-$$

Ion etylat (ion etoxit)

Khi có dư nước, cân bằng trên chuyển dịch hoàn toàn về bên phải.

Ancolat kim loại kiềm là những bazơ rất mạnh, tính bazơ của chúng biến thiên ngược chiều so với tính axit của các ancol tương ứng :

Bazơ : $(CH_3)_3CO^- > (CH_3)_2CHO^- > CH_3CH_2O^- > CH_3O^- > HO^-$

Axit : $HOH > CH_3OH > CH_3CH_2OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3COH$

Các ion ankoxit là tác nhân nucleophin mạnh. Khác với ancol, ion ankoxit phản ứng với các ankyl halogenua và các tosylat bậc một tạo thành ete. Còn khi ankyl halogenua không phải là bậc một thường xảy ra phản ứng tách.

10.4.2 Các phản ứng tạo thành ete và este

a) Phản ứng tạo thành ete

Khi có mặt axit sunfuric đặc, hai phân tử ancol bậc một có thể tác dụng với nhau, tách đi một phân tử nước tạo thành ete.

$$2RCH_2OH \xrightarrow{t^o, H^+} RCH_2OCH_2R + H_2O$$

Ancol bậc một — Điankyl ete

Phản ứng này được gọi là phản ứng ngưng tụ. Trong phản ứng ngưng tụ, hai phân tử kết hợp với nhau tạo thành một phân tử lớn hơn, đồng thời tách ra một phân tử nhỏ. Trong trường hợp này, hai phân tử ancol kết hợp thành ete và nước. Thí dụ :

$$2CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[130^oC]{H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$$

Butan-1-ol — Đibutyl ete (60%)

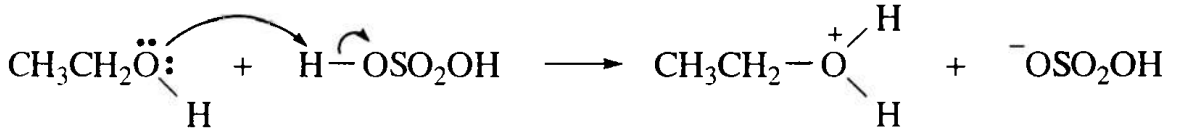
hay một thí dụ khác :

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

Etanol — Đietyl ete

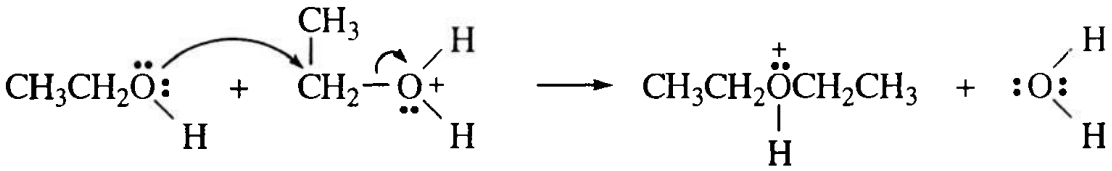
Phản ứng chạy theo cơ chế S_N2 gồm 3 giai đoạn :

a_1) Proton chuyển dịch từ xúc tác axit đến oxi của ancol tạo thành ion ankyloxoni :

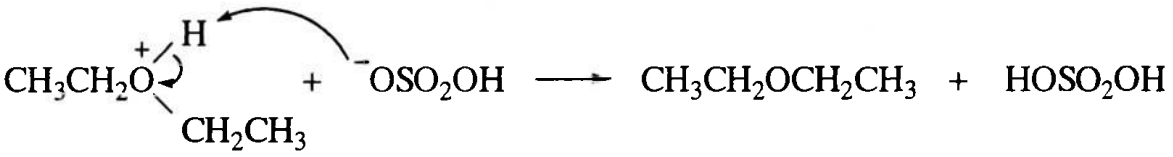


Ancol etylic — Ion etyloxoni — Ion hiđrosunfat

a_2) Phân tử ancol tấn công nucleophin lên ion oxoni :



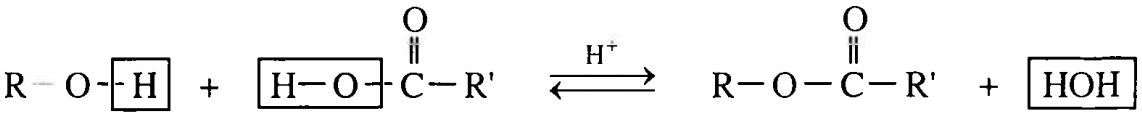
a_3) Sản phẩm của giai đoạn 2 là axit liên hợp của đietyl ete, nó bị đeproton hóa và chuyển thành đietyl ete.



Ion đietyloxoni — Đietyl ete

b) Phản ứng tạo thành este của axit cacboxylic và axit sunfonic

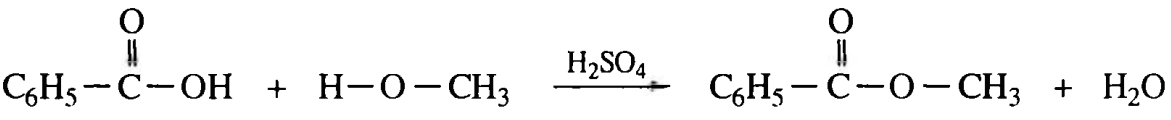
Ancol có thể tác dụng với axit cacboxylic, có mặt chất xúc tác axit tạo thành este cacboxylic (phản ứng este hóa theo Fisơ). Về cơ chế phản ứng, có thể xem chương 12.



Ancol — Axit — Este cacboxylic

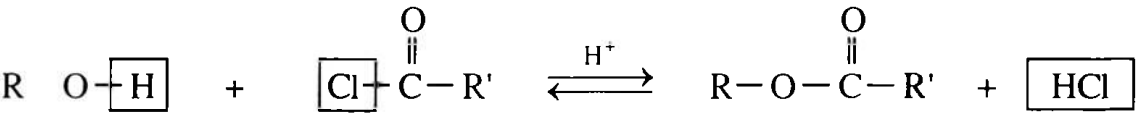
Phản ứng xảy ra với sự thay thế nhóm – OH của axit cacboxylic bằng nhóm OR. Phản ứng este hóa là phản ứng thuận nghịch, muốn tăng hiệu suất este, tức là chuyển dịch cân bằng về phía bên phải, ta có thể lấy dư một trong hai chất phản ứng (ancol hoặc axit) hoặc tách sản phẩm ra (este hoặc nước) bằng cách chưng cất.

Thí dụ :



Axit benzoic — Metanol (dư) — Metyl benzoat (85 - 93%)

Tương tự như vậy, ta có thể điều chế este từ ancol và các dẫn xuất của axit cacboxylic (x. tập 2, chương 12), chẳng hạn từ clorua axit.



Ancol — Clorua axit — Este

Khác với axit cacboxylic, axit sunfonic R – SO_3H không có khả năng phản ứng với ancol tạo thành este, có thể vì các tác nhân nucleophin như nước, ancol dễ tác dụng vào liên kết C – S hơn là vào các liên kết khác. Tuy vậy, clorua của axit sunfonic lại dễ dàng phản ứng với ancol sinh ra este.

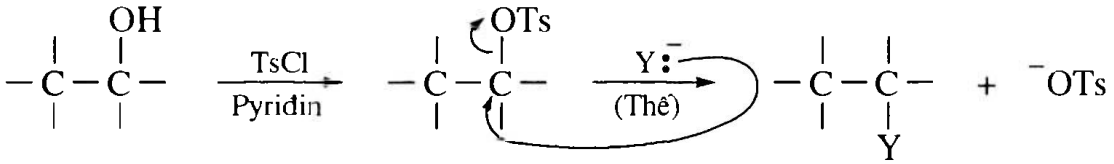
$$R - SO_2Cl + R'OH \longrightarrow R - SO_2OR' + HCl$$

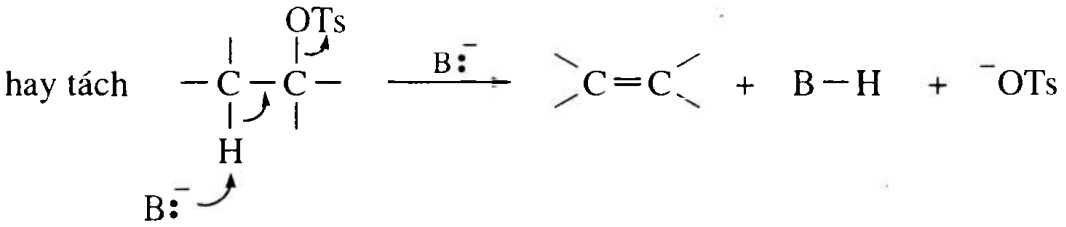
Thí dụ : $C_6H_5SO_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5SO_2OC_2H_5 + HCl$

Benzensunfoclorua — Etyl benzensunfonat

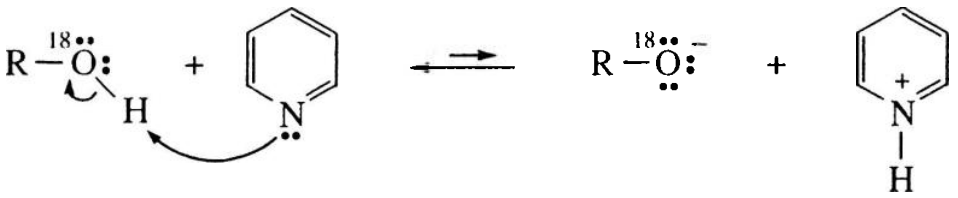
c) Phản ứng tạo thành tosylat este

Ancol có thể tác dụng dễ dàng với tosyl clorua tạo thành tosylat este với hiệu suất cao. Pyriđin thường được dùng làm dung môi cho phản ứng này. Nhóm tosylat là một nhóm bị tách rất tốt nên các ankyl tosylat tham gia phản ứng thế và phản ứng tách giống hệt các ankyl halogenua. Trong nhiều trường hợp, tosylat phản ứng mạnh hơn ankyl halogenua tương tự.

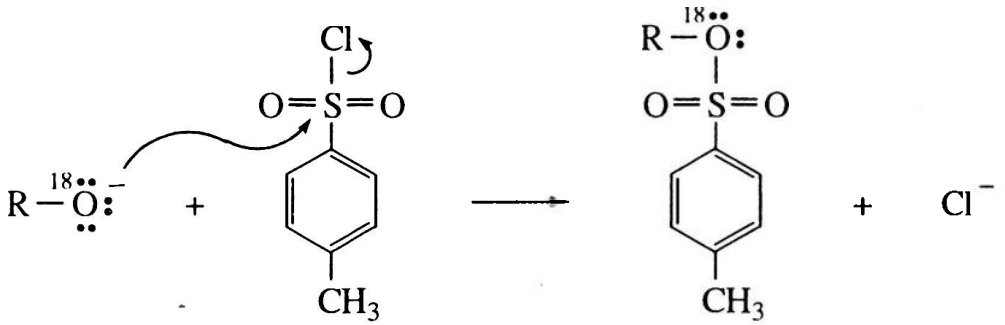




Cơ chế tạo thành tosylat este cho thấy trong toàn bộ phản ứng liên kết C – O của ancol vẫn không bị đụng chạm đến và ancol bảo toàn cấu hình lập thể. Pyriđin giữ vai trò một bazơ hữu cơ, tạo ra một tỉ lệ nhỏ ankoxit, dùng thế chỗ ion clorua trong tosyl clorua.



Ancol Pyriđin Ion ankoxit

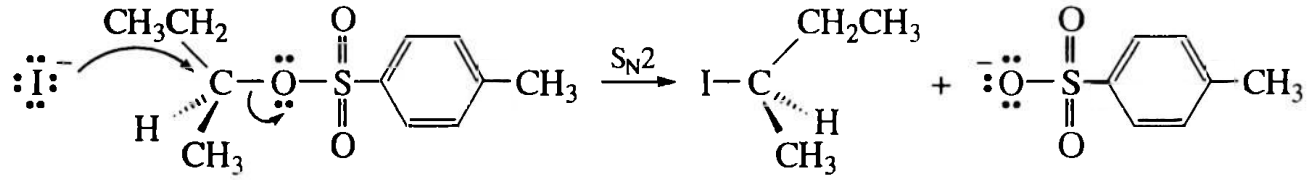


Ion ancolat TsCl R—OTs

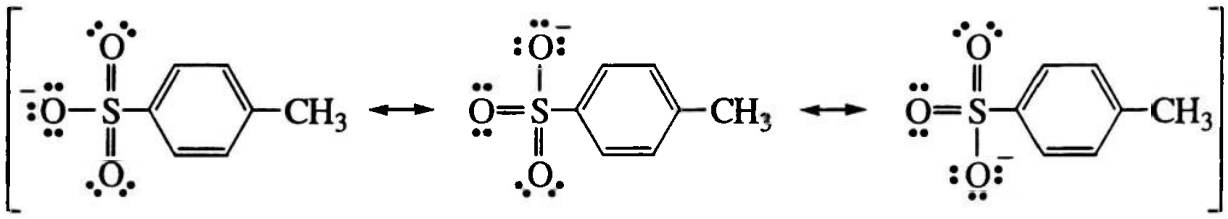
p-Toluensunfonyl clorua hay tosyl clorua

p-Toluensunfonat este hay tosylat este

Phản ứng dưới đây cho thấy sự thế S_N2 của ion tosylat ($^-$OTs) ở (*S*)-*sec*-butyl tosylat xảy ra với sự quay cấu hình. Ion tosylat đặc biệt bền, do có sự giải toả điện tích âm lên ba nguyên tử oxi.



Ion iođua (*S*)-*sec*-Butyl tosylat (*R*)-2-Iođbutan Ion tosylat



Anion được bền hóa nhờ sự cộng hưởng

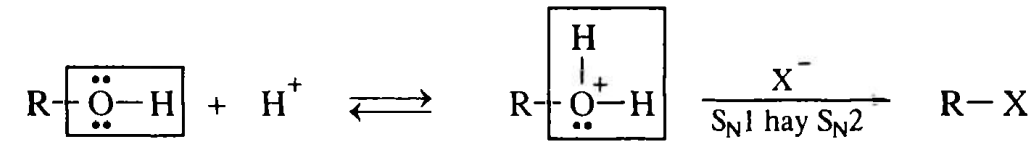
d) Phản ứng tạo thành este của axit halogenhiđric

Ancol có thể tác dụng với axit halogenhiđric tạo thành ankyl halogenua.

$$ROH + HX \rightleftharpoons R-X + H_2O$$

Phản ứng trên có tính thuận nghịch ; vị trí cân bằng phụ thuộc nồng độ nước trong hỗn hợp phản ứng.

Mới đầu ancol bị proton hóa, sau đó xảy ra sự thay thế nhóm $\overset{+}{O}H_2$ bằng halogen theo cơ chế nucleophin (x. chương 8). Một khi ancol đã bị proton hóa, tất cả các phản ứng thế và phản ứng tách đều trở nên dễ dàng, không phụ thuộc vào cấu trúc bậc 1°, 2°, 3° của ancol, vì rằng nhóm khó bị tách (^-OH) đã được chuyển thành nhóm dễ bị tách (H_2O)



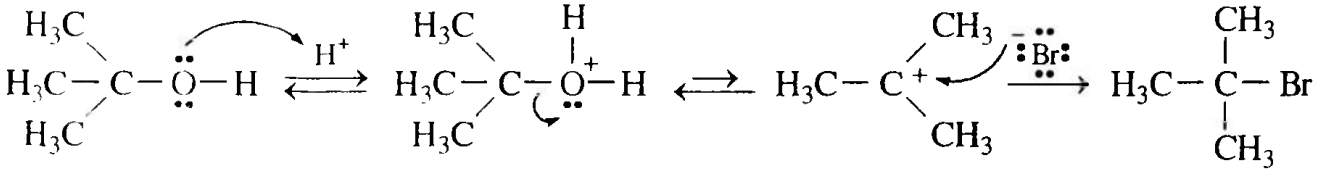
Nhóm khó bị tách Nhóm dễ bị tách

Dung dịch nước của HBr và HCl có chứa các ion nucleophin Br^- và Cl^-. Những axit này thường được dùng để chuyển ancol thành ankyl halogenua tương ứng.

d_1) Các phản ứng với axit bromhiđric

$$R-OH + HBr/H_2O \longrightarrow R-Br$$

Axit bromhiđric đặc chuyển hóa nhanh *t*-butanol thành *t*-butyl bromua. Axit mạnh proton hóa nhóm hiđroxyl và chuyển nó thành nhóm dễ bị tách. Nguyên tử cacbon bậc ba bị án ngữ không gian không thể tiếp nhận phản ứng thế S_N2 nhưng nó có thể ion hóa đến cacbocation bậc ba và bị tấn công bởi ion bromua tạo ankyl bromua giống như các cơ chế S_N1 khác, ngoại trừ ở đây nước đóng vai trò bị tách đi khỏi phân tử ancol proton hóa :



t-Butanol | Ancol proton hóa | + H_2O | *t*-Butyl bromua

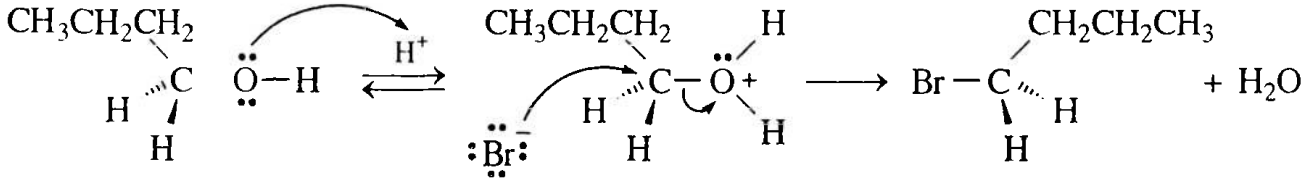
Cacbocation bậc ba

Nhiều ancol khác nhau phản ứng với HBr, với cơ chế phản ứng phụ thuộc vào cấu trúc của ancol. Thí dụ, butan-1-ol phản ứng với natri bromua trong axit sunfuric đặc cho 1-brombutan theo cơ chế S_N2. Tác nhân HBr/H_2SO_4 sinh ra HBr trong dung dịch :

$$CH_3(CH_2)_2 - CH_2OH \xrightarrow{NaBr,\ H_2SO_4} CH_3(CH_2)_2 - CH_2Br$$

Butan-1-ol — 1-Brombutan (90%)

Sự proton hóa chuyển nhóm hiđroxyl thành nhóm bị thế, nhưng sự ion hóa dẫn đến tạo thành cacbocation bậc một là không thuận lợi. Do đó phân tử ancol bậc một đã proton hóa là rất phù hợp với sự thế S_N2. Sự tấn công của ion bromua từ phía sau cho 1-brombutan :



Sự proton hóa ancol | Trạng thái chuyển tiếp của sự thế bằng brom | 1-Brombutan

Ancol bậc hai cũng phản ứng với HBr tạo thành ankyl halogenua, thường theo cơ chế S_N1. Ở những điều kiện nhất định cũng xảy ra theo cơ chế S_N2. Chẳng hạn, xiclohexanol được chuyển thành bromxiclohexan với tác nhân HBr.

Xiclohexanol — Bromxiclohexan (80%)

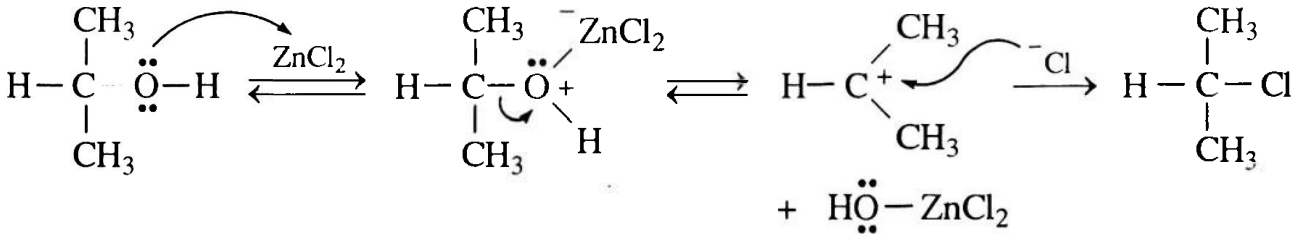
d_2) Các phản ứng với axit clohiđric

Axit clohiđric tác dụng với ancol khó khăn hơn axit bromhiđric. Thí dụ axit clohiđric đặc phản ứng với *t*-butanol cho *t*-butyl clorua.

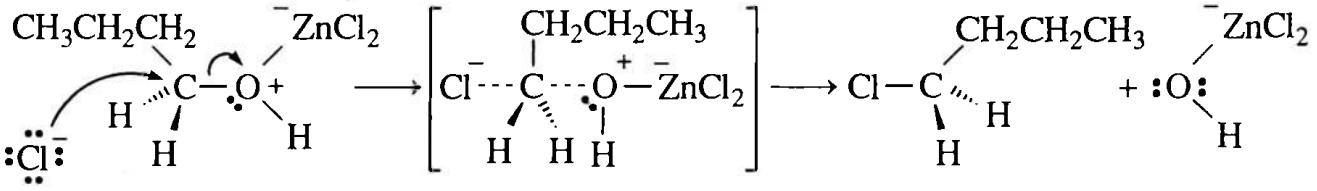
$$(CH_3)_3C - OH + HCl/H_2O \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_3C - Cl + H_2O$$

t-Butanol — *t*-Butyl clorua (98%)

Ion clorua là tác nhân nucleophin yếu hơn ion bromua, bởi vì nó nhỏ hơn và khả năng phân cực kém hơn. Do đó người ta thường cho thêm axit Liuyt như kẽm clorua ($ZnCl_2$) và axit clohiđric vào để làm chất xúc tiến cho phản ứng của HCl với ancol bậc một và bậc hai. Tác nhân gồm HCl và $ZnCl_2$ được gọi là **thuốc thử Luca**. Các ancol bậc hai và bậc ba phản ứng với thuốc thử Luca theo cơ chế S_N1.



Khi ancol bậc một phản ứng với thuốc thử Luca sẽ không xảy ra ion hóa bởi vì cacbocation bậc một rất kém bền. Các ancol bậc một phản ứng theo cơ chế S_N2 chậm hơn phản ứng S_N1 của ancol bậc hai và bậc ba. Thí dụ, khi butan-1-ol phản ứng với thuốc thử Luca, ion clorua sẽ tấn công phức chất từ phía sau để thế nhóm bị tách đi :



Trạng thái chuyển tiếp

Thuốc thử Luca được dùng để phân biệt các ancol thấp vì ancol bậc ba phản ứng rất nhanh ; ancol bậc hai phản ứng chậm hơn còn ancol bậc một chỉ phản ứng rất chậm. Khi thêm thuốc thử Luca vào ancol mới đầu tạo thành pha đồng thể : Dung dịch HCl đậm đặc rất phân cực và phức chất ancol - kẽm clorua phân cực hòa tan. Khi ancol phản ứng tạo thành ankyl halogenua không phân cực và tách thành pha thứ hai.

Thí nghiệm dùng thuốc thử Luca. Thêm thuốc thử Luca vào một ancol chưa biết và quan sát sự tạo thành pha thứ hai (x. bảng 10.4). Các ancol bậc ba phản ứng tức thì vì chúng tạo thành cacbocation bậc ba bền vững. Ancol bậc hai phản ứng sau 1 đến 5 phút, bởi vì cacbocation bậc hai kém bền hơn bậc ba.

Bảng 10.4 Phản ứng của ancol với thuốc thử Luca

Ancol	Thời gian phản ứng (phút)
Bậc một	> 6
Bậc hai	1 – 5
Bậc ba	< 1

Các ancol bậc một phản ứng rất chậm. Khi ancol bậc một đã được hoạt hóa cũng không tạo thành cacbocation, nó vẫn ở trong dung dịch đến khi bị ion clorua tấn công. Với ancol bậc một, phản ứng có thể xảy ra sau hơn 6 phút đến nhiều ngày.

d_3) Phản ứng của ancol với photpho halogenua

Nhiều photpho halogenua được dùng để chuyển hóa ancol thành ankyl halogenua. Photpho tribromua, photpho triclorua và photpho pentaclorua đều là những hóa chất sẵn có trên thị trường.

$$3\,R-OH + PCl_3 \longrightarrow 3\,R-Cl + P(OH)_3$$

$$3\,R-OH + PBr_3 \longrightarrow 3\,R-Br + P(OH)_3$$

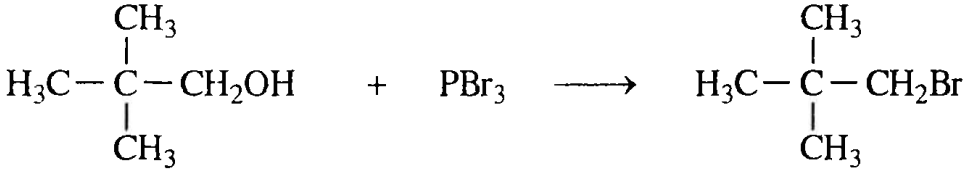
$$R-OH + PCl_5 \longrightarrow R-Cl + POCl_3 + HCl$$

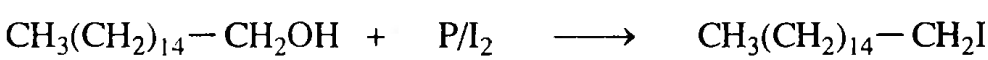
Photpho triiođua không đủ bền để bảo quản, nhưng có thể nhận được ở dạng mới sinh bằng phản ứng của photpho với iod

$$6\,R-OH + 2\,P + 3\,I_2 \longrightarrow 6\,R-I + 2\,P(OH)_3$$

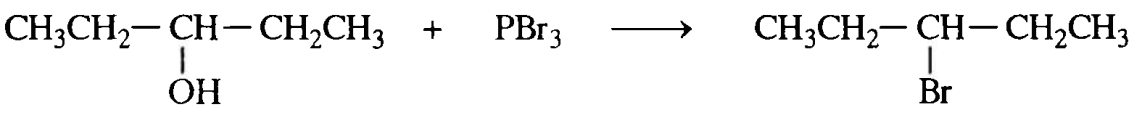
Các photpho halogenua cho hiệu suất cao trong điều chế ankyl halogenua bậc một và bậc hai ; còn ancol bậc ba phản ứng chạy kém hơn. Hai photpho halogenua được dùng nhiều là PBr_3 và hỗn hợp photpho đỏ và iod. Photpho tribromua là tác nhân tốt nhất dùng chuyển hóa ancol bậc một hay ancol bậc hai thành ankyl halogenua, nhất là đối với ancol dễ bị chuyển vị trong môi trường axit mạnh. Hỗn hợp photpho và iod là tác nhân tốt nhất để chuyển ancol bậc một hay ancol bậc hai thành ankyl iođua. Để tổng hợp ankyl clorua thì thionyl clorua thường cho hiệu suất tốt hơn PCl_3 hay PCl_5, nhất là với ancol bậc ba.

Dưới đây là một số thí dụ về điều chế ankyl bromua và ankyl iođua bậc một và bậc hai.





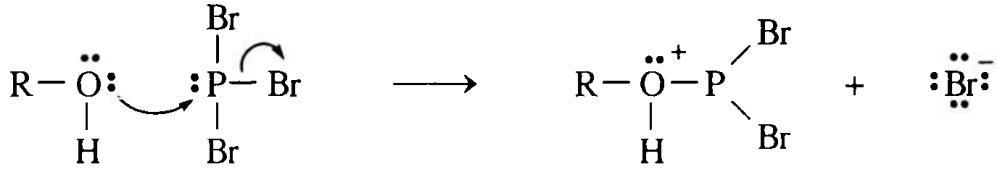
(85%)



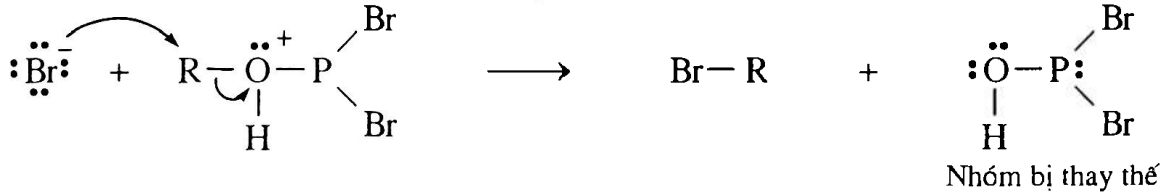
(47%)

Cơ chế phản ứng của ancol với photpho trihalogenua

Dưới đây dẫn ra cơ chế phản ứng của ancol với PBr_3 ; cơ chế phản ứng với PCl_3 và PI_3 (từ P đỏ và I_2) cũng tương tự.



Sự tấn công S_N2 vào nhóm ankyl

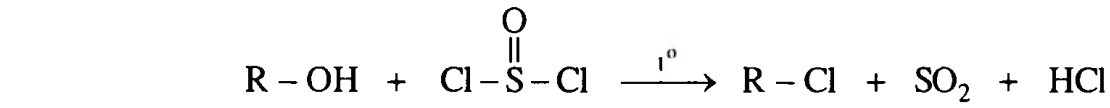


Nhóm bị thay thế

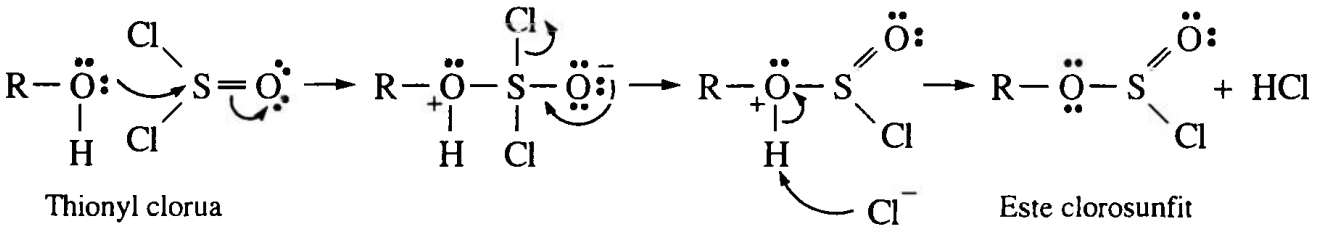
Trong cơ chế phản ứng trên, không tạo ra một cacbocation nào, vì thế không có điều kiện chuyển vị. Điều đó cũng giải thích việc tạo thành sản phẩm với hiệu suất thấp khi đi từ ancol bậc ba. Giai đoạn cuối là sự thế S_N2, ở đó ion Br^- tấn công nhóm ankyl từ phía sau. Sự tấn công sẽ bị cản trở nếu nhóm ankyl là bậc ba. Trong trường hợp của ancol bậc ba, việc ion hóa đến cabocation là cần thiết. Như vậy, sự ion hóa sẽ chậm và có kèm theo phản ứng phụ.

d_4) Phản ứng của ancol với thionyl clorua

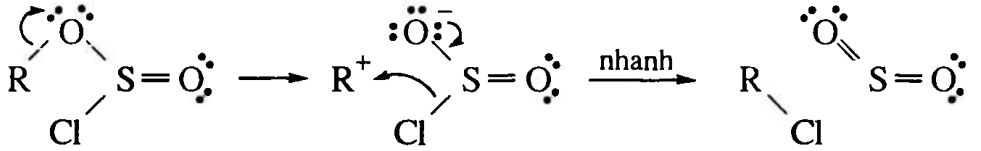
Thionyl clorua, $SOCl_2$, là một tác nhân rất tốt cho phản ứng chuyển hóa ancol thành ankyl halogenua. Các sản phẩm phụ SO_2 và HCl đều là chất khí, dễ dàng được loại đi khỏi hỗn hợp phản ứng



Ở những điều kiện nhất định, thionyl clorua phản ứng theo cơ chế dưới đây :

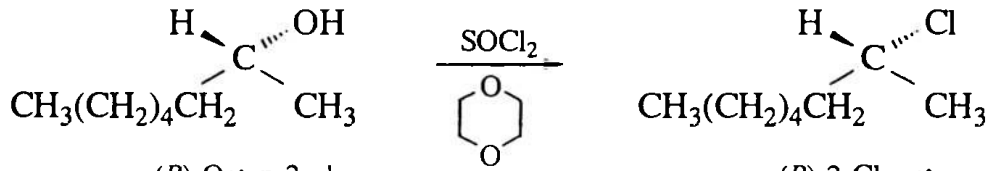


Thionyl clorua — Este clorosunfit



Cặp ion

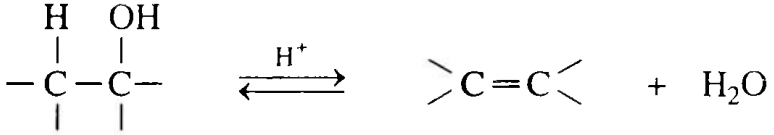
Cơ chế này giống với cơ chế S_N1, ngoại trừ tác nhân nucleophin tấn công cacbocation cùng phía với nhóm bị tách đi, tạo thành sản phẩm với cấu hình được bảo toàn như thí dụ dẫn ra dưới đây (ở những điều kiện khác sẽ không có sự bảo toàn cấu hình).



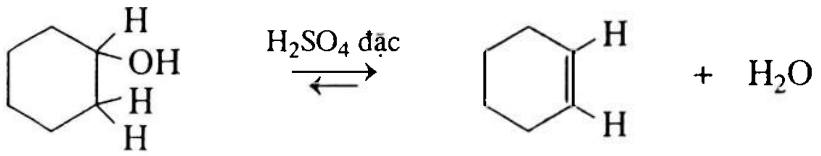
(*R*)-Octan-2-ol — (*R*)-2-Clooctan (84%)

10.4.3 Phản ứng đehiđrat hóa tạo thành anken

Phản ứng đehiđrat hóa ancol xảy ra theo một cân bằng



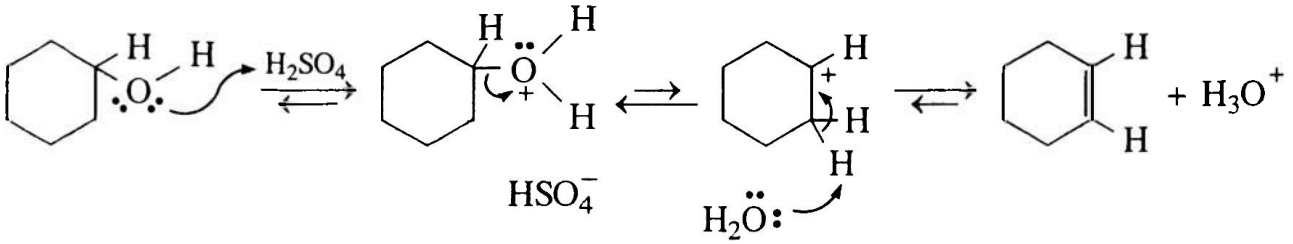
Muốn cho cân bằng chuyển dịch về bên phải, ta phải loại một hay cả hai sản phẩm ngay khi chúng mới tạo thành : hoặc bằng cách chưng cất để loại các sản phẩm khỏi hỗn hợp phản ứng hoặc bằng cách thêm tác nhân đehiđrat hóa để lấy nước. Trong thực tế, người ta thường kết hợp chưng cất và thêm tác nhân đehiđrat hóa. Ancol được trộn lẫn với axit đehiđrat hóa và đun đến sôi. Anken có nhiệt độ sôi thấp hơn ancol, do đó dễ dàng tách khỏi hỗn hợp.



Xiclohexanol
t_s 161°C

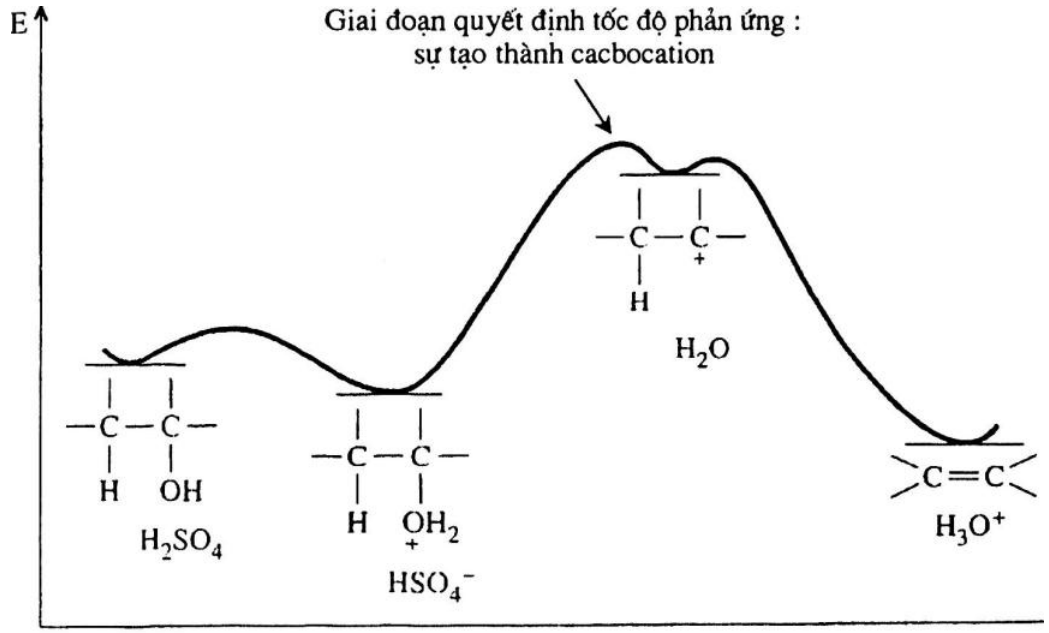
Xiclohexen
t_s 83°C (80%)

Phản ứng đehiđrat hóa ancol thường xảy ra theo cơ chế E1.



Hình 10.5 dẫn ra giản đồ năng lượng của phản ứng đehiđrat hóa ancol theo cơ chế E1. Giai đoạn đầu là sự proton hóa kèm theo sự toả nhiệt nhẹ ; tiếp theo là giai đoạn ion hóa quyết định tốc độ phản ứng kèm theo sự thu nhiệt. Sự đeproton hóa kèm theo sự toả nhiệt mạnh nhanh, tạo anken. Bởi vì giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là sự tạo thành cacbocation ; khả năng đehiđrat hóa của ancol giảm theo thứ tự giảm độ bền của cacbocation

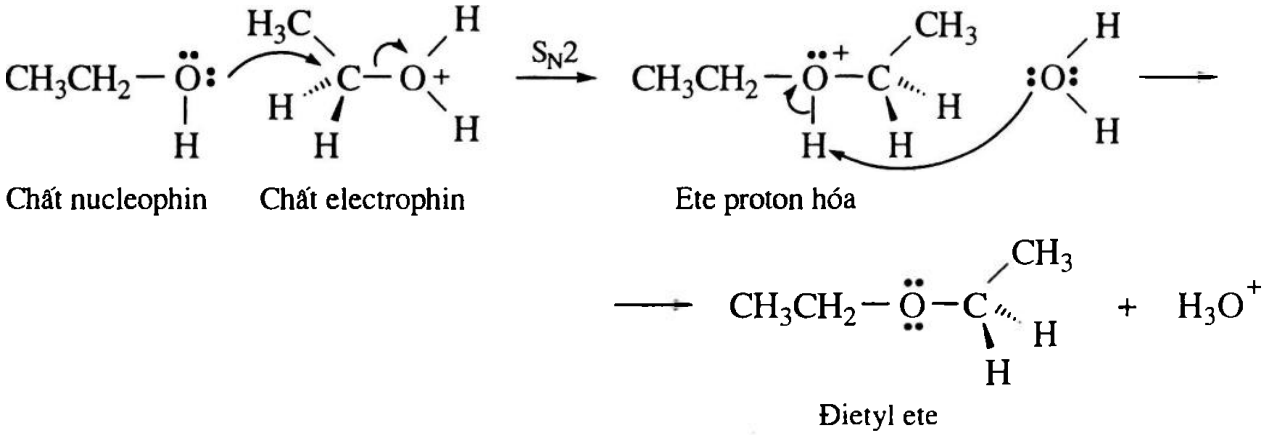
Ancol bậc ba > Ancol bậc hai > Ancol bậc một



Hình 10.5 Giản đồ năng lượng phản ứng đehiđrat hóa ancol

10.4.4 Đehiđrat hóa lưỡng phân tử tạo thành ete

Trong một số trường hợp, ancol bậc một proton hóa có thể bị tấn công bởi một phân tử ancol khác theo cơ chế S_N2. Đây là phản ứng đehiđrat hóa tạo ete. Thí dụ :



Chất nucleophin Chất electrophin Ete proton hóa

Điety ete

Phản ứng đehiđrat hóa lưỡng phân tử thường được dùng để tổng hợp điankyl ete đối xứng từ các ancol bậc một đơn giản không bị án ngữ không gian. Phương pháp này được dùng để tổng hợp đietyl ete ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) và đimetyl ete (CH_3OCH_3). Khi dùng axit sunfuric làm tác nhân đehiđrat hóa sẽ xảy ra tranh chấp giữa hai phản ứng : tách (tạo thành anken) và thế (tạo thành ete). Phản ứng tách cần nhiệt độ cao hơn phản ứng thế vì năng lượng hoạt hóa của phản ứng tách cao hơn khoảng 1,5 – 2,0 kcal/mol (hay 6,3 – 8,4 kJ/mol). Trong trường hợp ancol etylic, nhiệt độ thích hợp cho các phản ứng thế và tách là như sau :

Phản ứng thế S_N2, tạo thành ete :

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 140^oC} CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3 + H_2O$$

Etanol Đietyl ete

Phản ứng tách E1, tạo thành etilen

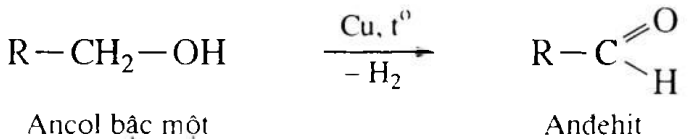
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 180^oC} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Etanol Etilen

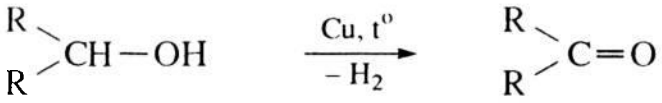
10.4.5 Các phản ứng đehiđro hóa và oxi hóa

Khi cho hơi các ancol có bậc khác nhau đi qua xúc tác đồng kim loại ở 300°C, chúng cũng xử sự khác nhau.

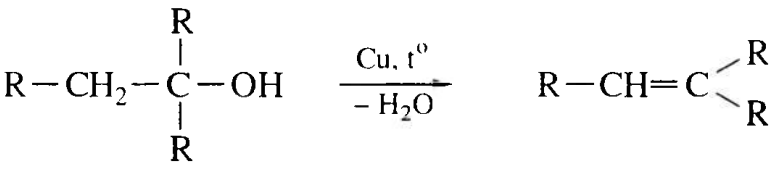
Các ancol bậc 1 và bậc 2 có thể bị đehiđro hóa hoặc oxi hóa thành anđehit và xeton tương ứng, trong khi đó các ancol bậc ba lại bị đehiđrat hóa thành anken. Người ta thường dùng các phản ứng đó để phân biệt các ancol có bậc khác nhau.



Ancol bậc một Anđehit



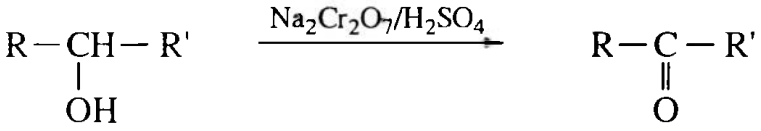
Ancol bậc hai Xeton



Ancol bậc ba Anken

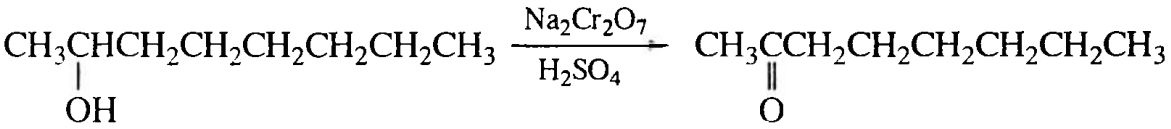
Phản ứng đehiđro hóa thu nhiệt, còn phản ứng oxi hóa lại phát nhiệt. Chẳng hạn ΔH của phản ứng đehiđro hóa etanol là 63,0 kJ/mol, trong khi đó của phản ứng oxi hóa etanol bằng oxi là – 180 kJ/mol.

Phản ứng oxi hóa ancol bằng oxi chỉ dùng trong công nghiệp. **Axit cromic** là tác nhân tốt nhất cho việc **oxi hóa ancol bậc hai thành xeton** trong điều kiện phòng thí nghiệm.

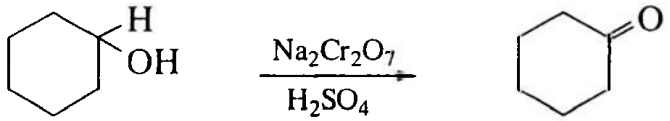


Ancol bậc hai Xeton

Thí dụ :

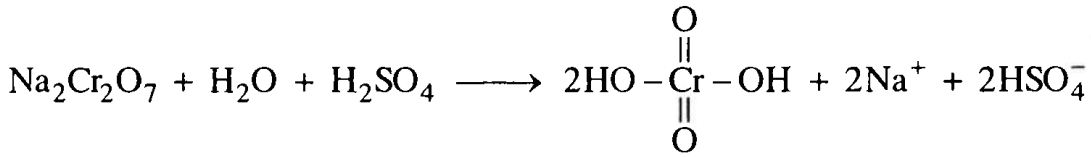


Octan-2-ol Octan-2-on (94%)

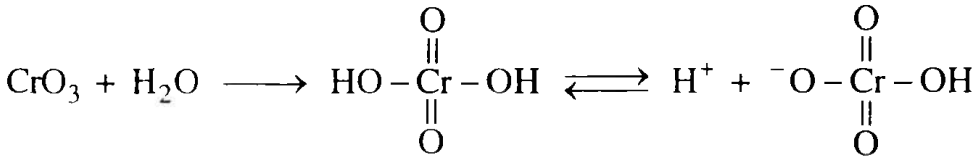


Xiclohexanol Xiclohexanon (90%)

Axit cromic được điều chế bằng cách hoà tan natri đicromat ($Na_2Cr_2O_7$) trong hỗn hợp axit sunfuric và nước. Tác nhân hoạt động trong hỗn hợp có thể là axit cromic, H_2CrO_4 hay là ion cromat axit, $HCrO_4^-$. Thêm crom oxit (CrO_3) vào H_2SO_4, ta cũng được kết quả tương tự.

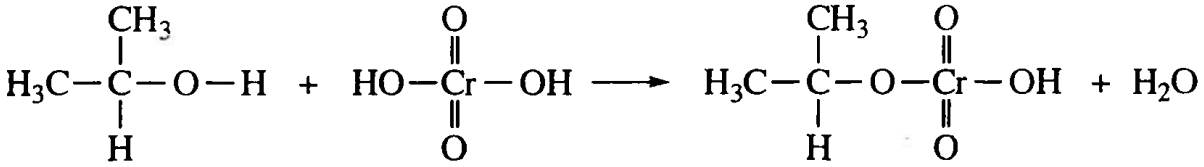


Natri đicromat Axit cromic



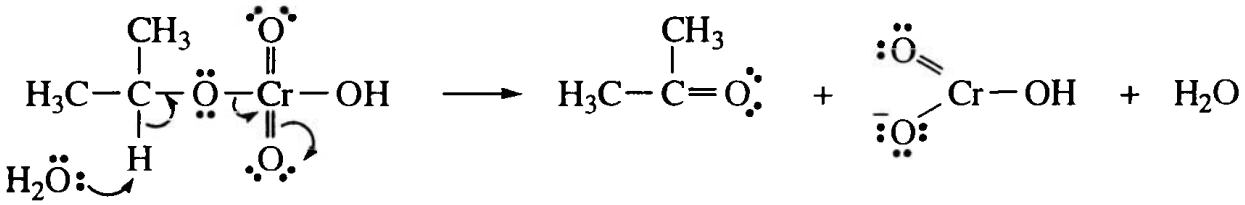
Crom oxit Axit cromic Ion cromat axit

Tương tự như nhiều phản ứng khác, cơ chế phản ứng oxi hóa ancol bằng Cr(VI) xảy ra theo nhiều giai đoạn. Thí dụ phản ứng oxi hóa propan-2-ol thành axeton bằng axit cromic (H_2CrO_4), giai đoạn đầu là sự tạo thành este cromat :



Propan-2-ol Axit cromic Este cromat

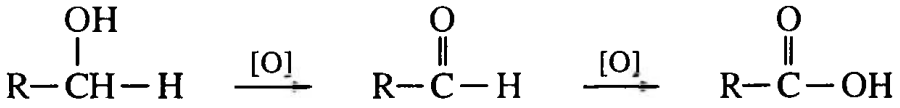
Giai đoạn tiếp theo là phản ứng tách E2, tạo thành axeton



Cr(VI) Axeton Cr(IV)

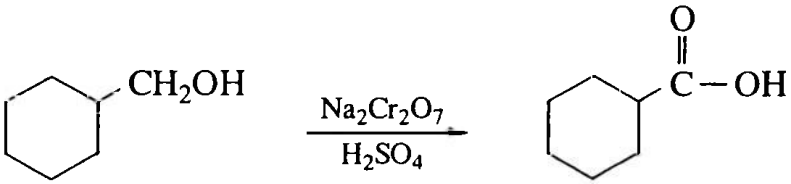
Như vậy, khi oxi hóa ancol bậc hai cho xeton, còn khi oxi hóa ancol bậc một sẽ tạo thành anđehit.

Nhưng anđehit khác với xeton, nó dễ dàng bị oxi hóa tiếp theo đến axit.



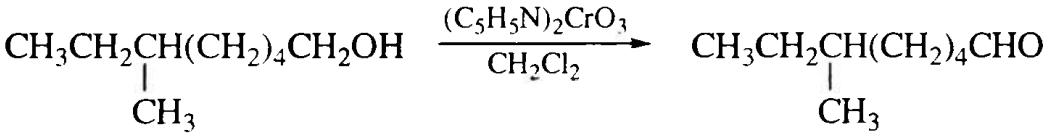
Ancol bậc một Anđehit Axit cacboxylic

Việc điều chế anđehit thường khó khăn, vì rằng hầu hết các tác nhân oxi hóa đủ mạnh để oxi hóa các ancol bậc một cũng oxi hóa được anđehit đến axit :



Xiclohexylmetanol Axit xiclohexancacboxylic (92%)

Tác nhân oxi hóa tốt nhất, hạn chế việc oxi hóa các ancol bậc một, dừng ở giai đoạn tạo thành anđehit là các dạng Cr (VI) trong môi trường khan. Trước hết phải kể đến phức crom trioxit – pyriđin có công thức $(C_5H_5N)_2CrO_3$ trong môi trường phản ứng điclometan. Tổ hợp này được gọi là **tác nhân Collin**.



6-Metyloctan-1-ol 6-Metyloctanal (69%)

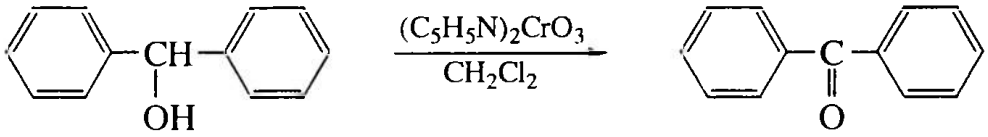
Hai chất oxi hóa khác tương tự tác nhân Collin là **pyridini clocromat** (PCC), $C_5H_5NH^+ClCrO_3^-$ và **pyridini đicromat** (PDC), $(C_5H_5NH)_2^{2+}Cr_2O_7^{2-}$, đều xuất xứ từ Cr (VI) và dùng dung môi điclometan.

$$CH_3(CH_2)_5-CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC} CH_3(CH_2)_5-CHO$$

Heptan-1-ol — Heptanal (78%)

Ancol *p-tert*-butylbenzylic — *p-tert*-Butylbenzandehit (94%)

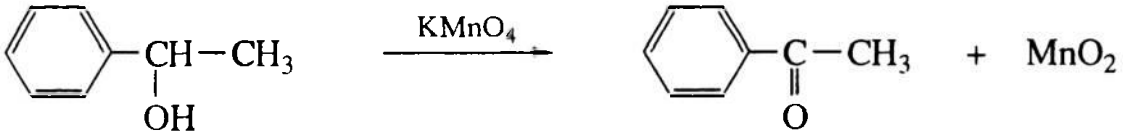
Các ancol bậc hai cũng được oxi hóa đến xeton bởi những tác nhân dùng oxi hóa các ancol bậc một.



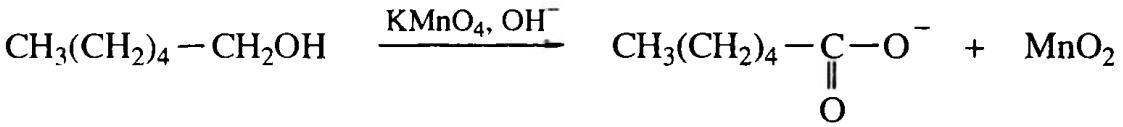
Điphenylmetanol — Benzophenon (96%)

Nhiều tác nhân và phương pháp khác cũng được dùng để oxi hóa ancol. Chẳng hạn tác nhân Jon (Jones reagent) là dung dịch loãng axit cromic trong axeton là dạng êm dịu của axit cromic.

Kali pemanganat là một tác nhân thay thế cho crom oxit và rẻ hơn crom oxit. $KMnO_4$ oxi hóa ancol bậc hai đến xeton và ancol bậc một đến axit cacboxylic.



1-Phenyletanol — Axetophenon (72%)



Hexan-1-ol — Ion hexanoat (92%)

Phương pháp đehiđro hóa có thể xem là phương pháp oxi hóa ancol rẻ nhất. Phản ứng công nghiệp này được thực hiện ở nhiệt độ cao với chất xúc tác đồng hay oxit đồng. Sản phẩm phụ hiđro có thể bán hay dùng trong nhà máy. Điều hạn chế của sự đehiđro hóa là không thể áp dụng cho nhiều hợp chất hữu cơ tồn tại trong phản ứng ở 300°C. Sự đehiđro hóa thường không thích hợp với các tổng hợp ở phòng thí nghiệm.

Ancol bậc ba bền với tác nhân oxi hóa do không còn nguyên tử hiđro ở cacbon cacbinol (cacbon nối với nhóm OH) ; ở điều kiện oxi hóa mạnh, ancol bậc ba bị cắt mạch thành hỗn hợp xeton và axit.

Axit cromic được dùng để oxi hóa ancol bậc một và bậc hai, nhưng không oxi hóa được ancol bậc ba, do đó khi thêm axit cromic vào ancol bậc một và bậc hai, màu vàng da cam được chuyển ngay thành màu xanh. Còn đối với các chất bền với tác nhân oxi hóa (ancol bậc ba, xeton hoặc ankan), khi thêm tác nhân oxi hóa không xảy ra sự chuyển màu ngay lập tức. Dưới đây là bảng tóm tắt về phản ứng oxi hóa ancol.

Ancol	Sản phẩm	Tác nhân
Ancol bậc hai	xeton	Axit cromic (hay PCC)
Ancol bậc một	anđehit	PCC
Ancol bậc một	axit	Axit cromic

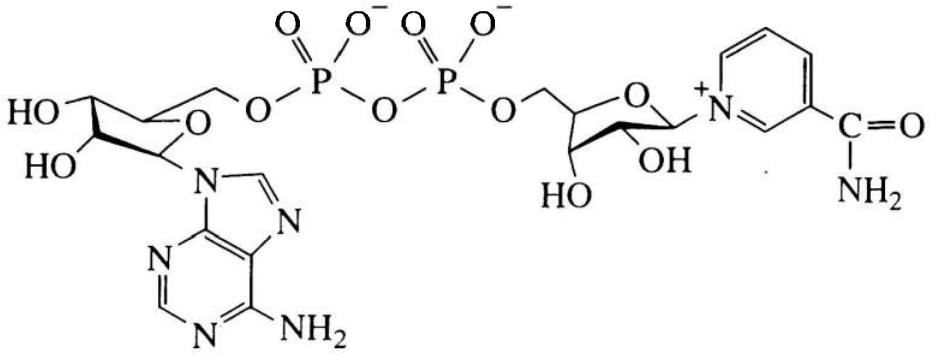
Phương pháp đo hàm lượng rượu trong hơi thở

Việc oxi hóa ancol bằng Cr (VI) là cơ sở hóa học của thiết bị đo hàm lượng rượu trong hơi thở. Một người uống rượu, khi thở ra trong hơi thở có lẫn rượu. Hơi thở có lẫn rượu được thu lại và cho phản ứng với $Na_2Cr_2O_7$ để khử Cr^{6+} đến Cr^{3+}. Sự chuyển màu của crom từ vàng da cam của Cr (VI) sang màu xanh của Cr (III) có thể được phát hiện nhờ một quang phổ kế đơn giản.

10.4.6 Sự oxi hóa sinh học các ancol

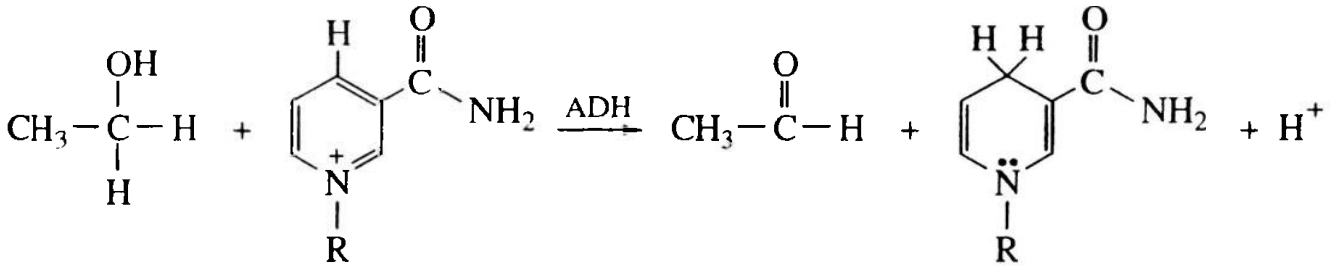
Mặc dầu etanol là một ancol ít độc nhất nhưng vẫn có thể làm cho người uống bị say. Động vật ăn thức ăn đã lên men có chứa etanol, cơ thể chúng phải khử độc hoàn toàn etanol trong thức ăn, tránh cho etanol không tích luỹ dần trong máu làm nhiễm độc não.

Ancol đehiđrogenase (ADH) là enzim do gan sản sinh ra, xúc tác cho phản ứng oxi hóa phân tử ancol. Tác nhân oxi hóa là nicotinamit adenin đinucleotit (NAD). NAD tồn tại ở hai dạng : dạng oxi hóa là NAD^+ và dạng khử là NADH. Cấu trúc dạng oxi hóa của nicotinamit adenin đinucleotit được dẫn ra trên hình 10.6.

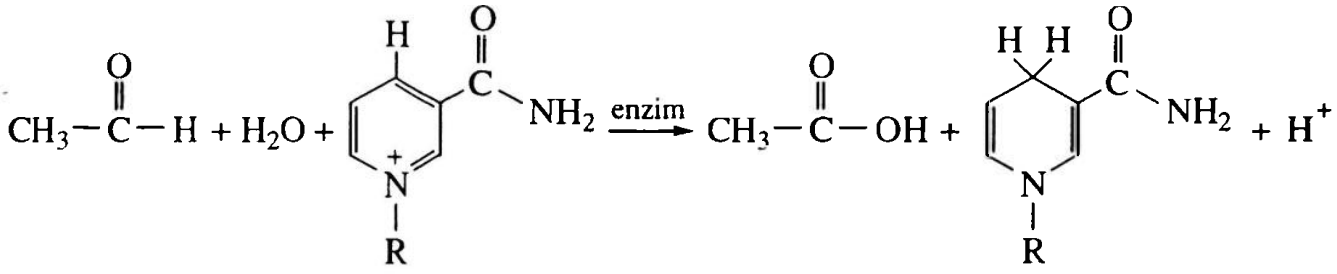


Hình 10.6 Cấu trúc của NAD^+, dạng oxi hóa của coenzim nicotinamit adenin đinucleotit

Phần coenzim bị thay đổi về mặt hóa học trong phản ứng oxi hóa - khử là vòng pyriđin của nicotinamit. Nếu phần còn lại của phân tử enzim được viết là R thì phương trình phản ứng dưới đây cho thấy etanol đã được oxi hóa đến axetanđehit và NAD^+ được khử đến NADH. Sự oxi hóa tiếp theo, xúc tác bởi một enzim khác, chuyển axetanđehit thành axit axetic, một sản phẩm chuyển hóa thông thường.

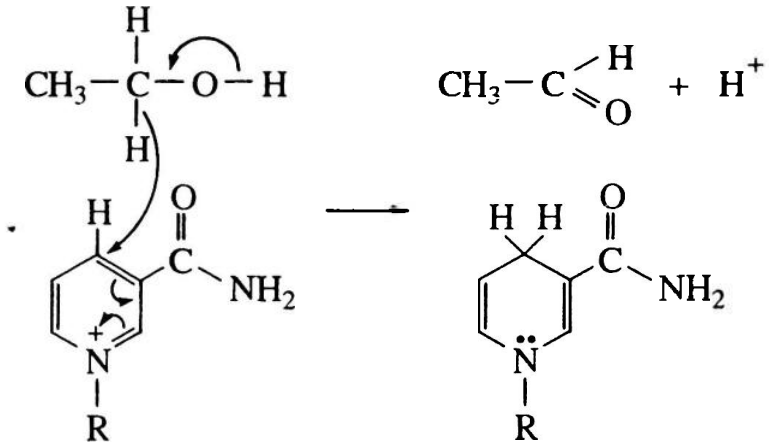


Etanol dạng khử — NAD^+ dạng oxi hóa — Axetanđehit dạng oxi hóa — NADH dạng khử



NAD^+ — Axit axetic — NADH

Về cơ chế phản ứng, có thể xem nguyên tử hiđro với cặp electron được chuyển dịch từ etanol đến NAD^+, tạo axetanđehit và chuyển hóa vòng pyriđin tích điện dương thành đihiđropyriđin :



Những phản ứng oxi hóa này xảy ra với hầu hết các ancol bậc một. Đáng tiếc, các sản phẩm oxi hóa của những ancol khác không phải luôn luôn không độc như axit axetic. Metanol mới đầu được oxi hóa đến fomanđehit, rồi đến axit fomic. Cả hai hợp chất này đều độc hơn metanol.

Oxi hóa - khử trong hóa hữu cơ

Phản ứng oxi hóa ancol thành hợp chất cacbonyl là một trong những thí dụ điển hình nhất về phản ứng oxi hóa - khử trong hóa hữu cơ. Cho đến nay nhiều người đã cố gắng tìm các định nghĩa thích hợp cho khái niệm oxi hóa - khử.

Trước kia người ta cho rằng oxi hóa là quá trình cộng thêm oxi hay là tăng hàm lượng tương đối của oxi trong phân tử, còn khử là quá trình tách bớt oxi hay giảm hàm lượng tương đối của oxi hay tăng hàm lượng tương đối của hiđro trong phân tử. Định nghĩa trên không có tính tổng quát tuy vẫn được dùng trong việc phân chia phản ứng của các hợp chất hữu cơ.

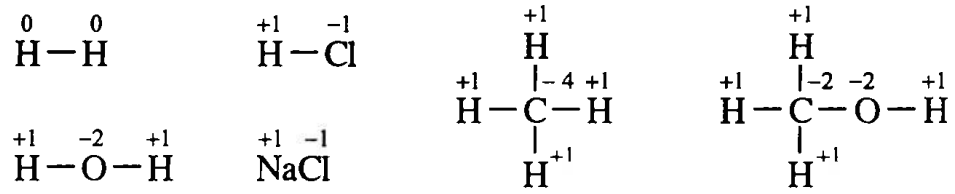
Phản ứng oxi hóa - khử trong hóa vô cơ thường được coi như đặc trưng bằng sự thay đổi hóa trị hoặc sự chuyển dịch electron. Quan điểm đó không được dùng trong hóa hữu cơ vì nguyên tử cacbon trong phân tử hữu cơ luôn có hóa trị 4, còn những phản ứng có sự dịch chuyển hẳn các electron tương đối ít gặp.

Vì những lẽ trên, hiện nay người ta thường định nghĩa oxi hóa - khử dựa trên cơ sở biến đổi của một đại lượng quy ước gọi là **số oxi hóa.**

Số oxi hóa hay *số phân cực* hay *trạng thái oxi hóa* là số điện tích quy ước của nguyên tử, tính được khi giả thiết rằng phân tử gồm hoàn toàn những ion trái dấu. Nói một cách khác, số oxi hóa là số điện tích xuất hiện ở nguyên tử trong phân tử nếu như xảy ra sự chuyển dịch hoàn toàn các electron liên kết về phía nguyên tử nào đó có độ âm điện lớn hơn (nếu hai nguyên tử đồng nhất liên kết với nhau thì không có sự chuyển dịch đó và như vậy không làm xuất hiện điện tích).

Số oxi hóa được kí hiệu bằng chữ n (oxidation number) và biểu thị bằng chữ số Ả Rập cùng với dấu điện tích ghi ở phía trên kí hiệu của nguyên tố.

Thí dụ :



Số oxi hóa chỉ là một khái niệm có tính hình thức, vì tất cả các liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử khác nhau trong phân tử đều được coi như liên kết ion mà thực ra không phải như vậy : các liên kết đó chỉ phân cực ít nhiều thôi.

Một nguyên tố có thể có nhiều số oxi hóa khác nhau tuỳ theo bản chất và số lượng các nguyên tử liên kết với nguyên tử của nguyên tố đó trong phân tử. Thí dụ cacbon có số oxi hóa từ – 4 đến +4 trong dãy các hợp chất sau :

Hợp chất	:	CH_4	CH_3OH	C	CO	CO_2
n_C	:	– 4	– 2	0	+2	+4

Khi xác định số oxi hóa cho một nguyên tố ta phải tuân theo một số quy tắc nhất định :

a) Tổng đại số các số oxi hóa trong phân tử luôn luôn bằng 0, trong ion bằng số điện tích của ion.

b) Hai nguyên tử đồng nhất (cùng một nguyên tố) liên kết với nhau không làm xuất hiện số oxi hóa, vì cặp electron liên kết được coi như không chuyển dịch về phía nào cả. Số oxi hóa của mọi nguyên tố trong các đơn chất đều bằng 0.

c) Trong các hợp chất, hiđro có số oxi hóa +1 (trừ trường hợp các hiđrua kim loại, trong đó $n_H = -1$), oxi có số oxi hóa – 2 (trừ trường hợp các peoxit và một số hợp chất khác), kim loại có số oxi hóa dương và bằng hóa trị của nó.

Áp dụng các quy tắc trên, ta có thể tính được số oxi hóa trung bình cho một nguyên tố trong phân tử. Thí dụ :

CH_3OH $\quad n_C + 4n_H + n_O = 0$

$n_C + 4(+1) + (-2) = 0$

$n_C = -2$

CH_3CH_2OH $\quad 2n_C + 6n_H + n_O = 0$

$2n_C + 6(+1) + (-2) = 0$

$n_C = -2$

CH_3COOH $\quad 2n_C + 4n_H + 2n_O = 0$

$2n_C + 4(+1) + 2(-2) = 0$

$n_C = 0$

Số oxi hóa trung bình của các nguyên tử cacbon trong phân tử chỉ trùng với số oxi hóa tính cho từng nguyên tử, nếu phân tử chứa nhiều nhóm nguyên tử giống hệt nhau, thí dụ CH_3CH_3, $ClCH_2CH_2Cl$, v.v... (lẽ tất nhiên đối với những phân tử chỉ có một nguyên tử cacbon như CH_4, CH_3OH , v.v... cũng vậy). Trong những trường hợp khác các giá trị đó không phù hợp với nhau. Thí dụ đối với phân tử etanol ta tính được :

$$n_C(CH_2OH) = -1 \; ; \; n_C(CH_3) = -3 \; ; \; n_C(\text{trung bình}) = -2$$

Khái niệm số oxi hóa cho phép ta hình dung mức đo tương đối khả năng oxi hóa hay khử của một chất. Số oxi hóa càng lớn, khả năng oxi hóa (hay bị khử) càng tăng và khả năng khử (hay bị oxi hóa) càng giảm. Từ đây ta có thể định nghĩa **quá trình oxi hóa là quá trình làm tăng số oxi hóa ở chất phản ứng (cơ chất) và giảm số oxi hóa ở tác nhân phản ứng, còn quá trình khử là quá trình ngược lại** (x. thí dụ ở bảng 10.5). Nói chung, oxi hóa - khử là quá trình biến đổi số oxi hóa.

Bảng 10.5 Số oxi hóa của cacbon trong một số phân tử hữu cơ

−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4
CH_4		CH_3OH		$HCH=O$		HCOOH		CO_2
	$R-CH_3$		$R-CH_2OH$		$R-CH=O$		$R-COOH$	
	CH_3-CH_3	$CH_2=CH_2$	$CH\equiv CH$					

sự oxi hóa →

← sự khử

Định nghĩa trên về sự oxi hóa - khử có tính tổng quát và bao hàm được tất cả các định nghĩa cũ. Ngoài những phản ứng oxi hóa - khử bằng các tác nhân oxi hóa hay khử thông thường như oxi, hiđro, kali pemanganat, axit cromic, v.v... còn nhiều phản ứng khác cũng được coi là phản ứng oxi hóa - khử ; thí dụ các phản ứng halogen hóa và nitro hóa

hiđrocacbon, phản ứng đehalogen hóa dẫn xuất đihalogen, v.v... Trong khi đó những phản ứng như thuỷ phân dẫn xuất halogen, hợp chất cơ magie, este hóa và thuỷ phân este, v.v.. không thuộc loại phản ứng oxi hóa - khử.

Khi cân bằng phương trình phản ứng oxi hóa - khử trong hóa hữu cơ người ta cũng áp dụng nguyên tắc thăng bằng số oxi hóa như trong hóa vô cơ. Thí dụ, có sơ đồ phản ứng :

$$\overset{-1}{C}H_3\overset{-1}{C}H_2OH + K\overset{+7}{M}nO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+3}{C}H_3\overset{+3}{C}OOH + \overset{+2}{M}nSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

trong đó etanol là chất khử vì số oxi hóa của cacbon tăng 4 đơn vị (từ –1 đến +3), còn kali pemanganat là chất oxi hóa vì số oxi hóa của mangan giảm 5 đơn vị (từ +7 đến +2). Để đảm bảo nguyên tắc thăng bằng số oxi hóa, ta phải lấy 5 phân tử etanol và 4 phân tử kali pemanganat, còn số phân tử H_2SO_4 được lấy sao cho tương ứng với số ion Mn^{2+} và K^+ sinh ra trong phản ứng.

$$5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Như vậy quan niệm về sự oxi hóa - khử dựa theo sự biến đổi số oxi hóa có thể dùng cho cả hóa vô cơ lẫn hóa hữu cơ.

10.5 Phương pháp điều chế

Có nhiều phương pháp điều chế ancol, phần lớn các phương pháp đó đã được đề cập đến ở các chương nói về anken, dẫn xuất halogen, hợp chất cơ kim cũng như sẽ nói đến ở các chương sau này về hợp chất cacbonyl và axit cacboxylic. Dưới đây ta sẽ hệ thống lại một số phương pháp quan trọng

10.5.1 Tổng hợp từ anken

a) Cộng nước vào anken hay hiđrat hóa trực tiếp anken (x. mục 3.6.1)

$$(CH_3)_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[A_E]{H_2SO_4,\ H_2O} CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}{-}CH_2CH_3 \quad (OH)$$

2-Metylbut-2-en — 2-Metylbutan-2-ol (90%)

b) Hiđrat hóa gián tiếp anken (x. mục 3.6.1)

c) Oximecuri hóa - đemecuri hóa (x. mục 3.6.1)

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ NaBH_4\ ;\ H_2O]{1)\ (CH_3COO)_2Hg\ ;\ THF\ -\ H_2O} CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3$$

(96%)

d) Hiđro bo hóa - oxi hóa anken (x. mục 3.6.1)

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2\ ;\ OH^-]{1)\ B_2H_6} CH_3(CH_2)_7CH_2CH_2OH$$

Đex-1-en — Đecan-1-ol (93%)

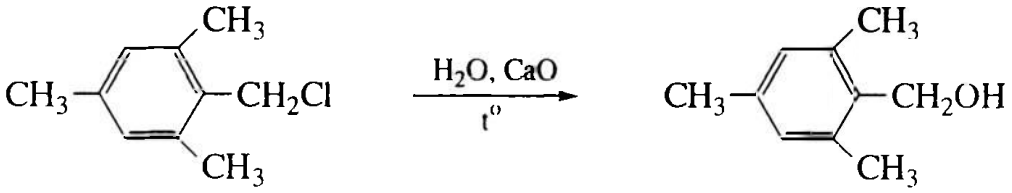
10.5.2 Thuỷ phân dẫn xuất halogen (phản ứng thế nucleophin, x. mục 8.3.1)

Phản ứng thuỷ phân dẫn xuất halogen xảy ra theo sơ đồ phản ứng sau :

$$R-X \quad + \quad HO^- \longrightarrow \quad R-OH \quad + \quad X^-$$

Ankyl halogenua — Ion hiđroxit — Ancol — Ion halogenua

Thí dụ :



2,4,6-Trimetyl benzyl clorua — Ancol 2,4,6-trimetylbenzylic (78%)

Phương pháp này chỉ được dùng để tổng hợp ancol khi dẫn xuất halogen không dễ dàng tiếp nhận phản ứng tách E2. Nói chung, người ta ít dùng phản ứng thuỷ phân dẫn xuất halogen để tổng hợp ancol, bởi vì các dẫn xuất halogen thường được điều chế từ ancol.

Sản phẩm phụ của phản ứng thuỷ phân ankyl halogenua là sự tách hiđro halogenua tạo thành anken. Để tránh tạo thành sản phẩm phụ, ta có thể dùng cách khác, như cho ankyl halogenua tác dụng với muối kali hay muối bạc của axit cacboxylic, mới đầu tạo thành este, rồi thuỷ phân hay khử hóa tiếp theo tạo thành ancol

$$R-X \xrightarrow[-AgX]{R'COOAg} RO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \xrightarrow[-R'COONa]{NaOH} R-OH$$

10.5.3 Tổng hợp ancol từ hợp chất cơ magie và cơ lithi

Cho hợp chất cơ magie tác dụng với hợp chất cacbonyl (anđehit, xeton, este, clorua axit...) và etilen oxit rồi thuỷ phân sản phẩm trung gian sinh ra bằng axit ta sẽ thu được ancol tương ứng (x. mục 9.3.2).

Thí dụ :

$$(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{M}g\overset{-}{B}r \quad + \quad CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ \text{Đietyl ete}} (CH_3)_2CHCH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH$$

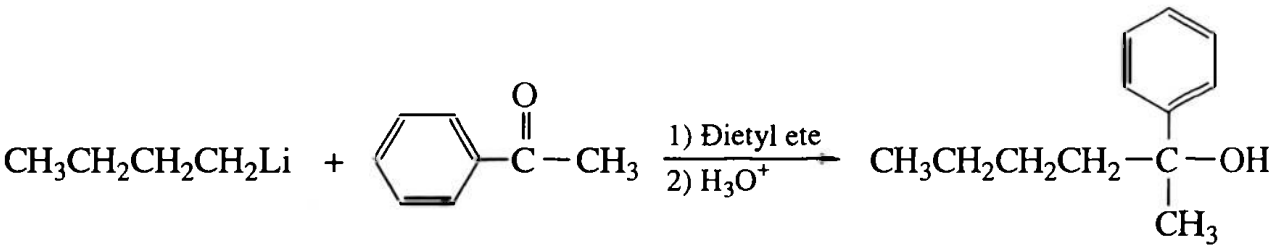
4-Metylpentan-2-ol (65%)

Tương tự hợp chất cơ magie, các tác nhân cơ lithi có thể phản ứng với anđehit và xeton tạo ancol :

$$RLi \quad + \quad R_1-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_2 \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ \text{Đietyl ete}} R-\underset{\underset{R_2}{|}}{\overset{\overset{R_1}{|}}{C}}-OH$$

Tác nhân cơ lithi — Anđehit hoặc xeton — Ancol

Thí dụ :

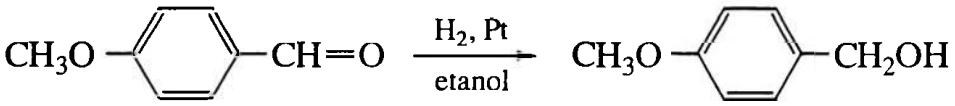


Butyl lithi Axetophenon 2-Phenylhexan-2-ol (67%)

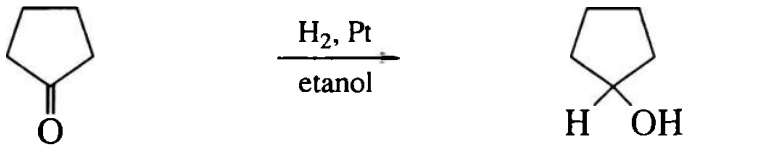
10.5.4 Khử hóa anđehit và xeton

Anđehit và xeton có thể được khử đến ancol bằng các phương pháp khác nhau.

a) Hiđro hóa xúc tác. Khi có mặt các chất xúc tác như niken xốp (Ni Raney), platin, paladi và rutheni, các anđehit được khử đến ancol bậc một còn xeton được khử đến ancol bậc hai :



p-Metoxibenzanđehit Ancol *p*-metoxibenzylic (92%)

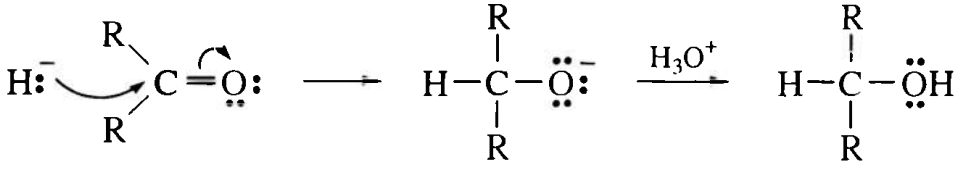


Xiclopentanon Xiclopentanol (93 - 95%)

b) Khử bằng hiđrua phức kim loại. Hai tác nhân hiđrua hay dùng là natri bo hiđrua ($NaBH_4$) và lithi nhôm hiđrua ($LiAlH_4$) khử nhóm cacbonyl với hiệu suất tốt. Các tác nhân này được gọi là hiđrua phức, bởi vì chúng không có cấu trúc hiđrua đơn giản như Na^+H^- hay Li^+H^- mà là như dưới đây.

Natri bo hiđrua Lithi nhôm hiđrua

Về cơ chế phản ứng, mới đầu các tác nhân hiđrua cộng ion hiđrua ($H:^-$), khử nhóm cacbonyl đến ion ankoxit và sự proton hóa tiếp theo sẽ tạo thành ancol.

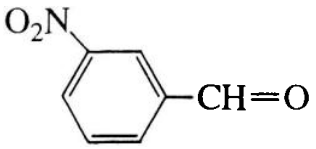


Ion hiđrua Ion ankoxit

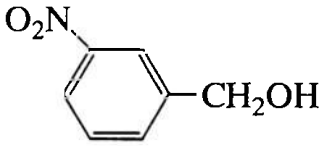
Natri bo hiđrua phản ứng chậm với nước và ancol ; nó là tác nhân khử tiện lợi và dễ dùng khi tiến hành phản ứng khử, ta thêm $NaBH_4$ vào dung dịch nước hoặc dung dịch ancol của anđehit hoặc xeton :

$$RCH{=}O \xrightarrow[\text{nước, metanol hoặc etanol}]{NaBH_4} RCH_2OH$$

Anđehit — Ancol bậc một



$\xrightarrow[\text{metanol}]{NaBH_4}$



m-Nitrobenzanđehit — Ancol *m*-nitrobenzylic (82%)

$$CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2C(CH_3)_3 \xrightarrow[\text{metanol}]{NaBH_4} CH_3\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCH_2C(CH_3)_3$$

Lithi nhôm hiđrua là một tác nhân khử mạnh, nó có phản ứng nổ với nước và các ancol, giải phóng hiđro và đôi khi bốc lửa vì thế nó phải được dùng trong các dung môi như đietyl ete khan và tetrahiđrofuran.

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}O \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4,\ \text{đietyl ete}} CH_3(CH_2)_5CH_2OH$$

Heptanal — Heptan-1-ol (86%)

$$(C_6H_5)_2CH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4,\ \text{đietyl ete}} (C_6H_5)_2CH\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

1,1-Điphenylpropan-2-on — 1,1-Điphenylpropan-2-ol (84%)

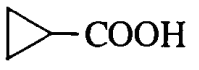
Cả natri bo hiđrua lẫn lithi nhôm hiđrua đều không khử các liên kết đôi cacbon – cacbon cô lập. Điều này cho phép khử chọn lọc nhóm cacbonyl trong phân tử chứa đồng thời các liên kết cacbon – cacbon và cacbon – oxi :

$$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4,\ \text{đietyl ete}} (CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

6-Metylhept-5-en-2-on — 6-Metylhept-5-en-2-ol (90%)

10.5.5 Điều chế ancol bằng cách khử axit cacboxylic và este

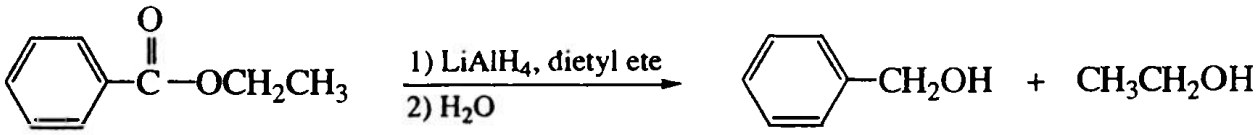
Các axit cacboxylic rất khó bị khử. Do đó axit axetic chẳng hạn, thường được dùng làm dung môi trong hiđro hóa xúc tác, bởi vì axit axetic trơ ở các điều kiện phản ứng. Chỉ có $LiAlH_4$ là tác nhân khử rất mạnh mới chuyển được axit cacboxylic đến ancol bậc một.



$\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4,\ \text{đietyl ete}}$

Axit xiclopropancacboxylic — Xiclopropylmetanol (78%)

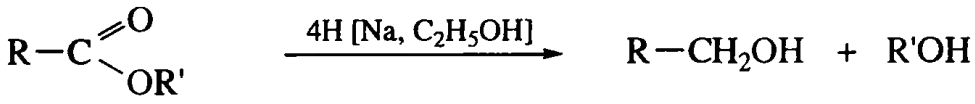
Khử hóa este dễ hơn khử axit cacboxylic, khi đó từ một phân tử este tạo ra hai phân tử ancol. Như vậy $LiAlH_4$ là tác nhân chọn lọc dùng để khử este đến ancol.



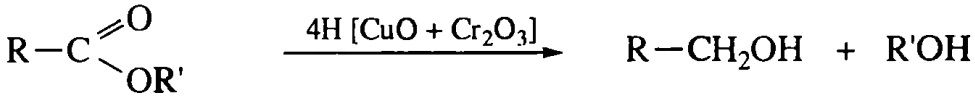
Etyl benzoat — Ancol benzylic (90%) — Etanol

Cùng với việc sử dụng lithi nhôm hiđrua để khử este đến ancol, người ta còn hay dùng một số phương pháp dưới đây.

a) Khử theo Buvo - Blăng (Bouveault - Blanc, 1903). Theo phương pháp này các este của axit cacboxylic được **chế hóa** bằng natri trong etanol tuyệt đối.

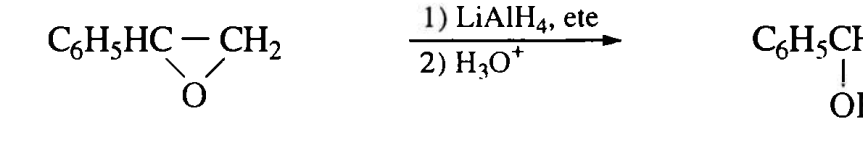


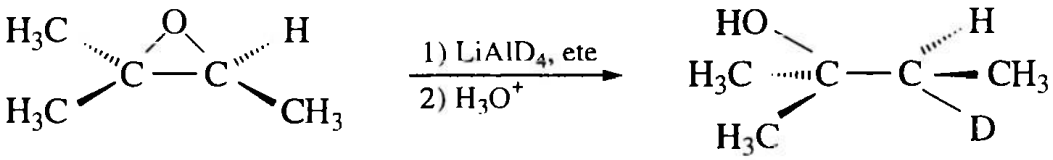
b) Hiđro hóa xúc tác. Trong công nghiệp, phản ứng khử được thực hiện với hỗn hợp xúc tác oxit đồng + oxit crom (III).



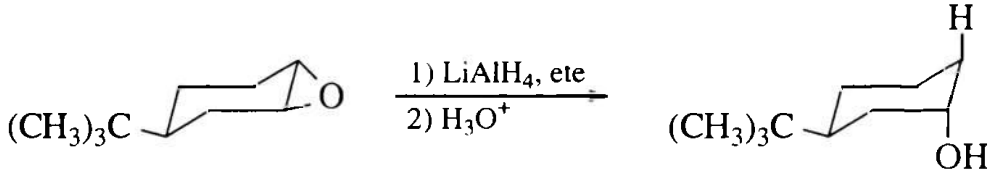
10.5.6 Khử các epoxit (oxiran) bằng lithi nhôm hiđrua

Dưới tác dụng của $LiAlH_4$ trong ete hoặc THF, các epoxit được chuyển thành ancol. Phản ứng bao gồm sự tấn công nucleophin ion hiđrua vào nguyên tử cacbon ít bị thế nhất hoặc không bị án ngữ không gian để tạo thành ancol bậc hai hoặc bậc ba.

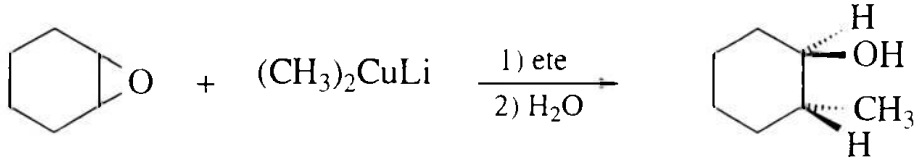




Phản ứng mở vòng epoxit xảy ra do sự tấn công *axial* của ion hiđrua



Sự mở vòng epoxit cũng xảy ra dưới tác dụng của lithi điankyl cuprat. Chẳng hạn dưới tác dụng của lithi đimetyl cuprat, xiclohexanoxit được chuyển thành *trans*-2-metylxiclohexanol.



Xiclohexanoxit — *trans*-2-Metylxiclohexanol

10.5.7 Sự tương tác của ankyl halogenua và ankyl tosylat với kali supeoxit

Một trong những phương pháp hiện đại nhất để điều chế ancol là sự tương tác của ankyl halogenua hoặc tosylat với kali supeoxit KO_2 dư trong DMSO với sự có mặt của poliete 18-crao-6.

$$CH_3(CH_2)_6CH_2I + KO_2 \xrightarrow[DMSO\ ;\ 25^oC]{18\text{-crao-6}} \begin{array}{ll} CH_3(CH_2)_6CH_2OH & (63\%) \\ CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 & (3\%) \\ CH_3(CH_2)_6CHO & (12\%) \end{array}$$

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 + KO_2 \xrightarrow[DMSO\ ;\ 25^oC]{18\text{-crao-6}} \begin{cases} CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 & (48\%) \\ CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 \\ CH_3(CH_2)_4CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H & (52\%) \end{cases}$$

$$(CH_3)_3C\text{-}C_6H_{10}\text{-}OTs + KO_2 \xrightarrow[DMSO\ ;\ 20^oC]{18\text{-crao-6}} (CH_3)_3C\text{-}C_6H_{10}\text{-}OH \quad (95\%)$$

cis- *trans-*

Sự thế halogen hoặc nhóm tosylat bằng hiđroxyl xảy ra với sự quay cấu hình hoàn toàn ở nguyên tử cacbon trung tâm và từ tosylat của (S)-octan-2-ol ta có thể nhận được (R)-octan-2-ol có độ tinh khiết quang hoạt 97 – 99%.

$$H\cdots\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C_6H_{13}}{\overset{|}{C}}}}\!-\!OTs \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ KO_2\ ;\ 18\text{-crao-6}\ ;\ DMSO} HO\cdots\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C_6H_{13}}{\overset{|}{C}}}}\!-\!H$$

Tosylat của (*S*)-octan-2-ol (*R*)-Octan-2-ol

Khi lấy ankyl halogenua và kali supeoxit theo đúng tỉ lệ của phản ứng thì sản phẩm phản ứng không phải là ancol mà sẽ tạo thành điankyl peoxit ROOR, là một chất nổ nguy hiểm.

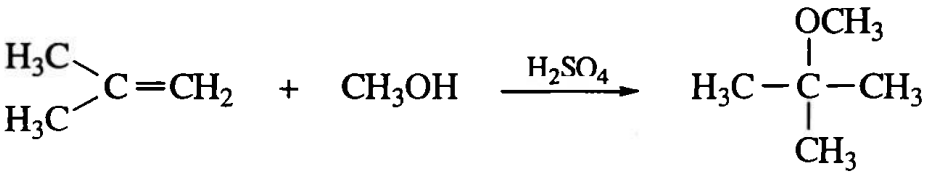
10.6 Giới thiệu các chất tiêu biểu

• **Metanol**, CH_3OH là chất lỏng không màu, **rất độc**. Uống một lượng nhỏ metanol (10 ml) đã gây mù loà, với lượng lớn hơn (25 ml) có thể gây tử vong. Metanol độc là do trong cơ thể xảy ra sự oxi hóa sinh học metanol đến fomanđehit. Người ta thường dùng natri lactat làm thuốc giải độc metanol.

Cho đến năm 1920, nguồn metanol chủ yếu là từ sản phẩm phụ của việc sản xuất than bằng cách chưng khan gỗ. Hiện nay, hàng năm trên thế giới, hàng chục triệu tấn metanol được sản xuất từ hỗn hợp cacbon monooxit và hiđro, còn gọi là khí tổng hợp, ở áp suất và nhiệt độ cao với sự có mặt của xúc tác.

$$\underbrace{CO + H_2}_{\text{Khí tổng hợp}} \xrightarrow[ZnO - Cr_2O_3]{200\ atm,\ 400^oC} \underset{\text{Metanol}}{CH_3OH}$$

Khí tổng hợp nhận được từ phản ứng oxi hóa không hoàn toàn metan hoặc là từ sự khí hóa than. Gần một nửa sản lượng metanol được chuyển thành fomanđehit dùng trong công nghiệp nhựa và chất dẻo. Metanol còn được dùng làm dung môi, làm chất chống đông, làm nhiên liệu sạch. Một ứng dụng khác của metanol là phản ứng của nó với 2-metylpropen tạo thành *tert*-butyl metyl ete (MTBE).



2-Metylpropen Metanol *tert*-Butyl metyl ete (MTBE)

Đã một thời, *tert*-butyl metyl ete được dùng thay thế tetraetyl chì làm phụ gia chống nổ cho xăng nhưng do MTBE cũng bền, tích luỹ dần trong đất làm ô nhiễm môi trường nên hiện nay ít dùng (x. thêm 5.5.3).

• **Etanol**, C_2H_5OH, là ancol phổ biến rộng rãi nhất. Ngay từ thời cổ đại, etanol đã được điều chế bằng phương pháp lên men.

$$\underset{\text{Glucozơ}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{enzim} \underset{\text{Etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Việc lên men rượu được dùng phổ biến cho đến hiện nay, chủ yếu để sản xuất các loại rượu uống (bia, vang, vôt ca...). Để sản xuất etanol người ta không dùng glucozơ mà dùng các nguyên liệu rẻ tiền hơn như nước thải của công nghiệp sản xuất đường (rỉ đường), các chất có bột (gạo, ngô, khoai, sắn, v.v...) hoặc xenlulozơ (gỗ). Trong trường hợp dùng nguyên liệu chứa xenlulozơ, phải thuỷ phân trước xenlulozơ bằng axit. Từ hỗn hợp các sản phẩm lên men, bằng cách chưng cất phân đoạn người ta thu được etanol với nồng độ 95% theo thể tích. Ngoài ra còn thu được một chất lỏng khác gọi là dầu fuzen, gồm chủ yếu là propanol, butanol và pentanol.

Để sản xuất etanol công nghiệp, etilen được hiđrat hóa ở 300 – 400°C và 20 – 40 kg/cm^2 ($2.10^6 - 4.10^6$ Pa) trong pha hơi với sự có mặt của chất xúc tác axit photphoric trên chất mang.

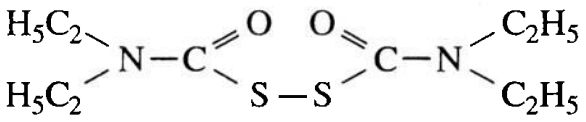
$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow[t^o,\ p]{H_3PO_4} CH_3 - CH_2 - OH$$

Etanol nguyên chất là chất lỏng linh động, không màu, sôi ở 78,32°/760 mmHg. Hỗn hợp gồm 95,57% etanol và 4,43% nước sôi ở 78,15°/760 mmHg được gọi là hỗn hợp đẳng phí. Hỗn hợp đẳng phí không phải là hợp chất hóa học và không thể tách chúng ra thành các hợp chất riêng rẽ bằng các phương pháp chưng cất thông thường.

Etanol tuyệt đối (hay etanol nguyên chất) nhận được bằng cách đun sôi hồi lưu etanol 90 – 95% với canxi oxit rồi với canxi kim loại.

Để xác định thành phần phần trăm theo thể tích của etanol trong hỗn hợp với nước, người ta dùng một dụng cụ đơn giản gọi là cồn kế.

Etanol cháy được, có mùi đặc trưng, vị cay, trộn lẫn được với nước và với nhiều dung môi khác theo bất cứ tỉ lệ nào. Nó có trong thành phần của hầu hết đồ uống. Uống một lượng nhỏ etanol có thể gây kích thích hưng phấn, lượng lớn hơn gây say hoặc ngộ độc. Liều gây tử vong cho người là 300 gam rượu nguyên chất. Bình thường trong máu chứa 0,001% etanol. Khi uống các đồ uống có etanol, hàm lượng etanol trong máu tăng nhanh và sau 1,5 giờ đạt mức tối đa. Khả năng uống rượu của từng người có khác nhau, nhưng hàm lượng trung bình trong máu đến 0,1% gây kích thích, 0,2% say rượu, lớn hơn 0,3% bị ngộ độc rượu. Để chữa trị say rượu người ta dùng N,N,N',N'-tetraetyl thiuramđisunfua, chủ yếu là để kìm hãm sự oxi hóa tiếp theo của axetanđehit tạo thành đến axit axetic. Sự tích luỹ axetanđehit gây đau đầu, nôn mửa.



Tương tự như metanol, etanol có thể tạo thành những tinh thể với một số muối kim loại, như $CaCl_2.4C_2H_5OH$, $MgCl_2.6C_2H_5OH$, do đó không dùng $CaCl_2$ để làm khan etanol được.

Etanol có nhiều ứng dụng thực tế rất quan trọng. Trước hết nó được dùng để pha các loại rượu uống, làm nhiên liệu ; etanol 90 – 95% là một dung môi phổ biến trong y học, trong công nghiệp sơn, vecni và để pha chế hương liệu. Etanol cũng được dùng làm chất đầu cho nhiều tổng hợp khác nhau.

• **Các propanol**, C_3H_7OH, gồm hai đồng phân :

* **Propan-1-ol** lấy từ dầu fuzen trong sản xuất etanol bằng phương pháp lên men với lượng 0,1 – 0,7%. Propan-1-ol còn nhận được từ các sản phẩm hiđro hóa cacbon oxit trong công nghiệp sản xuất metanol hoặc tổng hợp từ ancol propacgylic bằng phản ứng hiđro hóa trên xúc tác.

$$CH \equiv C - CH_2OH \xrightarrow{H_2 / \text{xúc tác}} CH_3 - CH_2 - CH_2OH$$

Ancol propacgylic

* **Propan-2-ol** (isopropanol) được điều chế trong công nghiệp từ propilen, bằng phản ứng hiđrat hóa có mặt xúc tác.

$$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

Hỗn hợp đẳng phí gồm 87,7% propan-2-ol và 12,3% nước, sôi ở 80,4°C. Propan-2-ol được dùng làm dung môi và làm nguyên liệu để tổng hợp axeton.

• **Các butanol**, C_4H_9OH, có 4 đồng phân :

* **Butan-1-ol** hay ancol *n*-butylic được điều chế trong công nghiệp từ propilen (tổng hợp oxo), anđehit crotonic (hiđro hóa trên xúc tác Ni). Butan-1-ol được dùng làm dung môi cho sơn nitroxenlulozơ.

* **Butan-2-ol** hay ancol *sec*-butylic, được điều chế từ but-2-en (trong khí crackinh) bằng cách hiđrat hóa. Butan-2-ol được dùng điều chế butanon và làm dung môi pha sơn.

* **2-Metylpropan-1-ol** hay ancol isobutylic là sản phẩm phụ của quá trình tổng hợp metanol từ khí tổng hợp.

* **2-Metylpropan-2-ol** hay ancol *tert*-butylic, được điều chế bằng cách hiđrat hóa isobutilen.

• **Các pentanol**, $C_5H_{11}OH$, có 8 đồng phân. Hai trong số đó có trong dầu fuzen. Ancol isoamylic (3-metylbutan-1-ol) được dùng để tổng hợp isoamyl axetat là chất thơm có mùi chuối chín (dầu chuối) và làm dung môi.

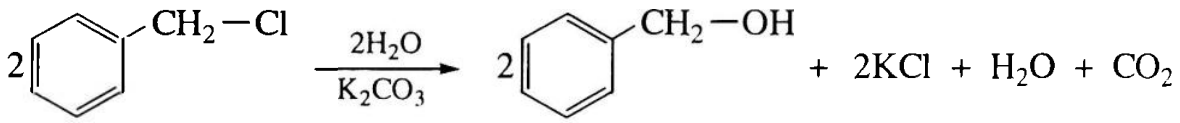
• **Ancol xetylic (hexađecan-1-ol)**, $CH_3(CH_2)_{15}OH$, có t_{nc} 49,3°C tham gia vào thành phần các este của sáp, este của nó với axit panmitic là thành phần chính của tinh dịch.

• **Ancol mirixylic (*n*-triacontan-1-ol)**, $C_{30}H_{61}OH$, có t_{nc} 88°C, là hợp phần ancol của các este của sáp ong, của cám gạo, sáp cây mía và sáp của các cây khác nhau. *n*-Triacontan-1-ol có tác dụng điều hoà sinh trưởng thực vật, khi được sử dụng ở những nồng độ thích hợp.

• **Ancol laurylic (đođecan-1-ol)**, $CH_3(CH_2)_{11}OH$, có t_{nc} 24°C. Ancol **stearylic** (octađecan-1-ol), có t_{nc} 59°C, cùng với ancol panmitylic nhận được với quy mô công nghiệp bằng cách hiđro hóa xúc tác các butyl hay glixerin của các axit tương ứng và dưới dạng các muối natri của ankyl sunfat $ROSO_2Na$ được dùng làm chất hoạt động bề mặt và nhũ hóa.

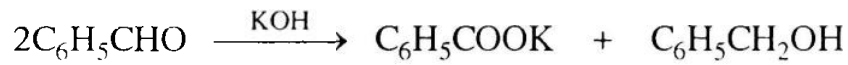
• **Xiclohexanol**, $C_6H_{11}OH$, được điều chế từ phenol bằng cách hiđro hóa xúc tác. Xiclohexanol tham gia các phản ứng đặc trưng cho ancol bậc hai. Oxi hóa nhẹ xiclohexanol (bằng HNO_3 loãng) ta được xiclohexanon, nếu oxi hóa mạnh (bằng HNO_3 đặc) ta sẽ được axit ađipic. Xiclohexanol là hợp chất trung gian trong tổng hợp poliamit.

• **Phenylmetanol** hay **ancol benzylic**, $C_6H_5CH_2OH$, là ancol thơm đơn giản nhất, có trong thành phần tinh dầu hoa nhài dưới dạng benzyl axetat. Người ta có thể điều chế ancol benzylic bằng cách thuỷ phân benzyl clorua trong dung dịch nước của kali cacbonat :



Benzyl clorua — Ancol benzylic

hoặc có thể đi từ benzanđehit bằng phản ứng Cannizaro.



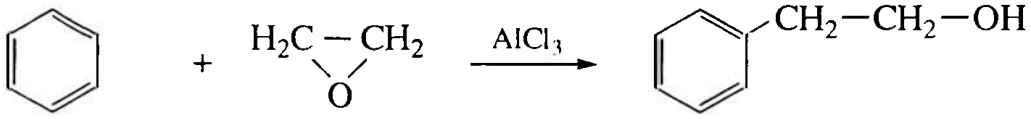
Benzanđehit — Kali benzoat — Ancol benzylic

Ancol benzylic là chất lỏng, t_s 206°C, có mùi thơm dễ chịu do đó được dùng pha chế nước hoa ; ancol benzylic có các phản ứng của ancol bậc một.

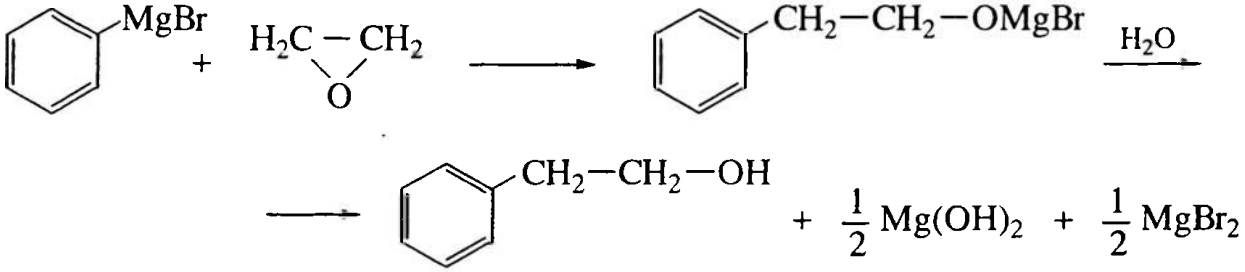
• **Triphenylmetanol** hay **triphenylcacbinol**, $(C_6H_5)_3COH$, là chất rắn, điều chế bằng cách thuỷ phân triphenylclometan hoặc cho phenyl magie bromua tác dụng với benzophenon.

Triphenylcacbinol có tính bazơ tương đối mạnh, nó dễ dàng tác dụng với axit vô cơ tạo ra cation triphenylmetyl.

• **2-Phenyletanol**, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, là chất lỏng có t_s 220°C. Nó là thành phần chính của tinh dầu hoa hồng ; có mùi thơm nhẹ nên có vai trò quan trọng trong công nghệ nước hoa. 2-Phenyletanol được tổng hợp bằng sự tương tác của etilen oxit (oxipiran) với benzen hay với phenyl magie bromua :



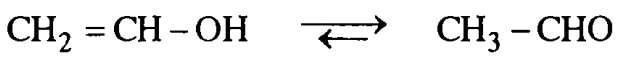
2-Phenyletanol



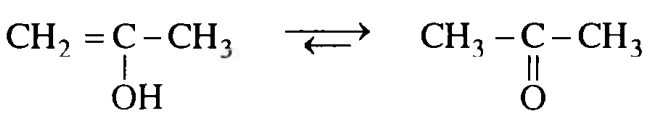
10.7 Ancol không no. Enol

Các ancol không no chỉ có một nối đôi trong phân tử phân biệt nhau về vị trí tương đối của nối đôi và nhóm hiđroxi.

Nếu nhóm hiđroxi liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 của liên kết đôi C = C ta có enol. Các enol nói chung rất không bền, chúng đồng phân hóa thành hợp chất cacbonyl tương ứng theo một cân bằng. Thí dụ enol đơn giản nhất là **etenol** (ancol vinylic) đồng phân hóa thành axetanđehit, propen-2-ol đồng phân hóa thành axeton.



Etenol (Ancol vinylic) — Axetanđehit



Propen-2-ol — Axeton

Những cân bằng trên gần như dịch chuyển hoàn toàn về phía bên phải (thí dụ axeton chỉ có 0,00025% ở dạng enol) trừ trường hợp ở vị trí β so với nhóm OH có nhóm thế với hiệu ứng – C (x. mục 1.6.3).

Hiện tượng đồng phân hóa giữa enol và hợp chất cacbonyl như trên là một thí dụ về hiện tượng tautome hóa. Enol và hợp chất cacbonyl trong các cân bằng trên là những chất tautome của nhau.

Trong khi các enol tự do rất không bền thì các enolat kim loại lại rất bền vững. Enolat kim loại kiềm có thể được điều chế bằng các cách gián tiếp ; thí dụ cho dung dịch natri trong amoniac lỏng tác dụng với dẫn xuất thuỷ ngân của axetanđehit sẽ tạo ra natri enolat :

$$ClHgCH_2 - CH = O + 2Na \longrightarrow CH_2 = CH - ONa + NaCl + Hg$$

Tương tự enolat kim loại, các ete và este của enol cũng bền vững. Ete và este của etenol như metyl vinyl ete, vinyl axetat, v.v... được điều chế từ axetilen và các ancol hoặc axit tương ứng. Phương pháp hiện đại để điều chế vinyl axetat là oxi hóa etilen trong axit axetic (x. thêm 3.8).

Trong số những ancol không no có nhóm OH liên kết không trực tiếp với cacbon của nối đôi, đại diện tiêu biểu và đơn giản nhất là ancol alylic hay prop-2-en-1-ol.

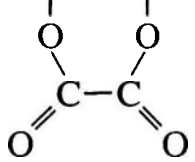
Ancol alylic được điều chế trong công nghiệp từ propen nhờ phản ứng clo hóa ở 500 – 600°C (x. thêm 8.5) và sau đó thuỷ phân alyl clorua nhận được.

$$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow[500-600^\circ C]{Cl_2} CH_2 = CH - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{OH^-, H_2O} CH_2 = CH - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Propilen — Alyl clorua — Ancol alylic

Trước đây, người ta thường điều chế ancol alylic bằng phản ứng đehiđrat hóa glixerin nhờ tác dụng của axit oxalic.

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} + HOOC-COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_2-CH-CH_2OH \xrightarrow{-CO_2}$$



$$\longrightarrow CH_2=CH-CH_2OH$$

Ancol alylic là chất lỏng, t_s 96 – 97°C, có mùi xốc, dễ tan trong nước.

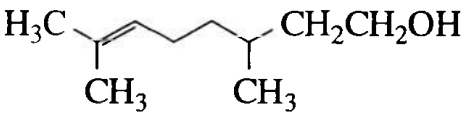
Hóa tính của ancol alylic được xác định bởi nhóm hiđroxi ancol và nối đôi. Sự có mặt của nối đôi trong phân tử còn làm cho nhóm OH trở nên hoạt động hơn (tương tự trường hợp alyl halogenua). Khi oxi hóa ancol alylic, tuỳ theo bản chất của chất oxi hóa ta sẽ được acrolein hoặc glixerin.

$$CH_2=CH-CH=O \longleftarrow CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

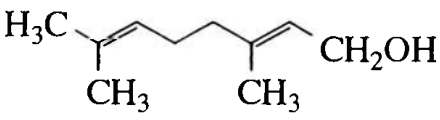
Acrolein — Glixerin

Các photpho halogenua như PCl_5, PBr_3, v.v... tác dụng với ancol alylic tạo thành alyl halogenua tương ứng.

Trong thiên nhiên, người ta cũng gặp nhiều ancol không no thuộc dãy monotecpen như xitronelol (trong tinh dầu sả), geraniol (trong tinh dầu hoa hồng), v.v... Những ancol này được dùng làm hương liệu.

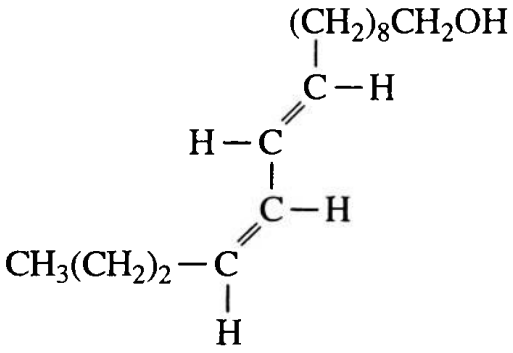


Xitronelol



Geraniol

Ngoài ra, người ta còn tìm thấy một ancol không no khác là bombicol do bướm cái tiết ra làm chất gây mùi đặc trưng để hấp dẫn bướm đực.



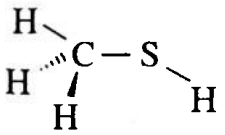
Bombicol

10.8 Thiol (mecaptan)

Các thiol RSH hay mecaptan là những chất tương đồng chứa lưu huỳnh của ancol. Danh pháp IUPAC của thiol xuất phát từ tên ankan, thêm hậu tố **thiol.** Thiol cũng còn được gọi theo tên thường là mecaptan, nhưng hiện nay ít dùng. Nhóm – SH của thiol được gọi là nhóm sunfiđryl hay nhóm mecapto.

	CH_3SH	$CH_3CH_2CH_2CH_2-SH$	$CH_3CH=CHCH_2-SH$
Tên IUPAC	Metanthiol	Butan-1-thiol	But-2-en-1-thiol
Tên thường	Metylmecaptan	*n*-Butylmecaptan	

Dưới đây dẫn ra công thức cấu tạo của thiol đơn giản nhất là metanthiol.



Độ dài liên kết, Å		Góc hóa trị, độ	
C – H	1,10	H – C – H	110
C – S	1,82	H – C – S	108
S – H	1,33	C – S – H	100

Về mặt cấu tạo, metanthiol giống metanol, nhưng liên kết C – S dài hơn liên kết C – O nhiều. Hàng rào thế của sự quay xung quanh liên kết C – S cũng giống như đối với liên kết C – O, và bằng 1,1 kcal/mol. Thiol biểu lộ tính axit mạnh hơn ancol, và mạnh tương tự H_2S

(pK_a = 7,05), phân li mạnh hơn nước. Đối với thiol, pK_a thay đổi trong khoảng 9,5 – 11, có nghĩa là ion hiđroxit chuyển hoàn toàn thiol thành ion thiolat.

$$C_2H_5SH + OH^- \rightleftharpoons C_2H_5S^- + H_2O$$

$pK_a = 10,6$ $\qquad\qquad$ $pK_a = 15,7$

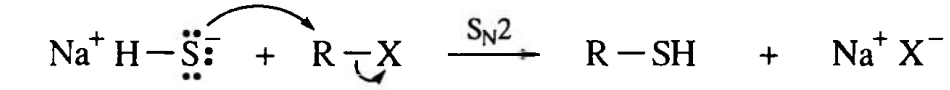
Các thiol đặc trưng bằng mùi hôi thối rất kinh tởm. Mùi của chồn hôi gồm chủ yếu từ 3-metylbutan-1-thiol ; *cis*- và *trans*-but-2-en-1-thiol và một tỷ lệ nhỏ các thiol khác.

Metanthiol thường được thêm vào khí thiên nhiên (khí metan không có mùi) tạo cho khí thiên nhiên có mùi đặc trưng, dễ nhận ra chỗ rò rỉ của khí.

Mũi của người có thể nhận ra mùi của thiol ở nồng độ $10^{-7} – 10^{-8}$ mol/lit (nghĩa là 1 ml thiol trong 10 nghìn triệu ml không khí), không thích hợp cho sự phân tích của nhiều phương pháp phổ và sắc ký.

10.8.1 Phương pháp điều chế

Thiol có thể được điều chế bằng cách cho natri hiđrosunfua phản ứng với các ankyl halogenua. Sản phẩm thiol vẫn còn tính nucleophin vì thế cần lấy natri hiđrosunfua với lượng dư để ngăn cản sản phẩm ankyl hóa lần thứ hai cho sunfua (R–S–R).

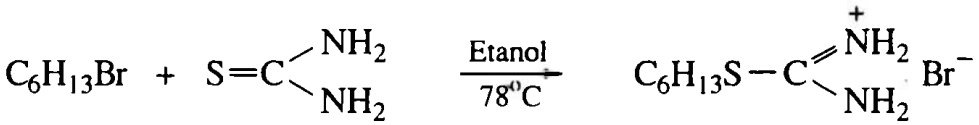


Natri hiđrosunfua $\qquad$ Ankyl halogenua $\qquad$ Thiol

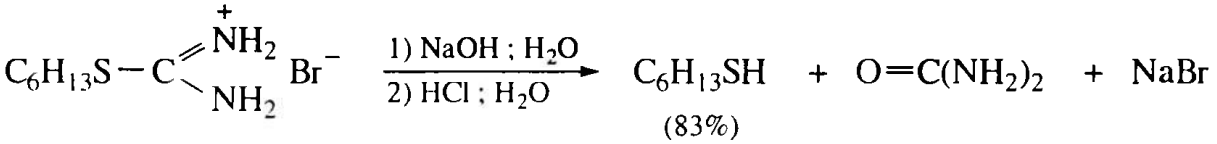
$$CH_3(CH_2)_{14}CH_2Br + NaSH \xrightarrow[20^oC]{\text{Etanol}} CH_3(CH_2)_{14}CH_2SH + NaBr$$

(60%)

Hiện nay, người ta tổng hợp thiol bằng cách cho ankyl halogenua hoặc ankyl sunfonat tương tác với thioure. Thioure trong phản ứng này đóng vai trò tác nhân nucleophin và sự ankyl hóa được thực hiện chủ yếu ở nguyên tử lưu huỳnh của thioure với sự tạo thành muối S-ankylthioure. Dưới tác dụng của kiềm, muối này chuyển thành thiol :



Thioure $\qquad\qquad$ (90%)



(83%)

10.8.2 Tính chất

Etanthiol và các đồng đẳng trên của nó là những chất lỏng, metanthiol là chất khí. Nhiệt độ sôi của các thiol thấp hơn các ancol tương ứng vì chúng hầu như không có khả năng cộng kết với nhau bằng liên kết hiđro (liên hệ với nhiệt độ sôi của H_2O và H_2S).

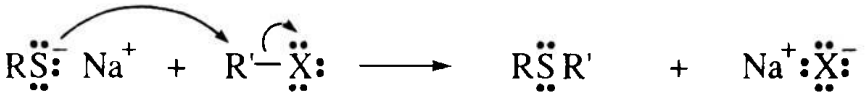
	t_s, °C		t_s, °C		t_s, °C
HOH	100	CH_3OH	66	C_2H_5OH	78,4
H_2S	- 62	CH_3SH	6	C_2H_5SH	34,7

Thiol có tính axit mạnh hơn các ancol tương ứng, vì vậy không những chúng tác dụng với kim loại kiềm mà còn tác dụng với natri hiđroxit tạo thành mecaptit kiềm. Thí dụ :

$$CH_3CH_2SH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2SNa + H_2O$$

Etyl mecaptan — Natri etylmecaptit

Một số tính chất của thiol về bản chất tương tự tính chất của ancol. Ion ankanthiolat tham gia phản ứng Uyliêmxơn tạo thioete :



Natri ankanthiolat — Thioete (sunfua)

Ion ankanthiolat là tác nhân nucleophin mạnh hơn ion ancolat, và tốc độ tạo thioete nhanh hơn $10^3 - 10^4$ tốc độ của các hợp chất tương đồng chứa oxi. Điều đó cho phép thực hiện phản ứng trong điều kiện êm dịu. Phương pháp dùng xúc tác giữa các pha đặc biệt có hiệu lực trong tổng hợp thioete :

$$CH_3(CH_2)_3S^-Na^+ + CH_3I \xrightarrow[78^oC]{Etanol} CH_3(CH_2)_3SCH_3 + NaI$$

(78%)

Phản ứng oxi hóa thiol khác rất nhiều phản ứng oxi hóa ancol. Tuỳ thuộc bản chất của chất oxi hóa, sản phẩm của sự oxi hóa thiol có thể là đisunfua R – S – S – R, axit sunfinic RSO_2H hay axit sunfonic. Dưới tác dụng của các chất oxi hóa như iod, brom, hiđro peoxit, MnO_2 các thiol được oxi hóa đến đisunfua :

$$2RSH + I_2 \longrightarrow R-S-S-R + 2HI$$

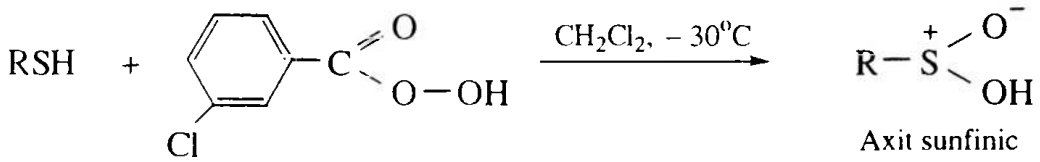
Đisunfua

$$2RSH + H_2O_2 \longrightarrow R-S-S-R + 2H_2O$$

Các đisunfua dễ dàng bị khử trở lại thiol bằng kẽm trong axit axetic hoặc tốt hơn cả bằng kim loại kiềm trong amoniac lỏng.

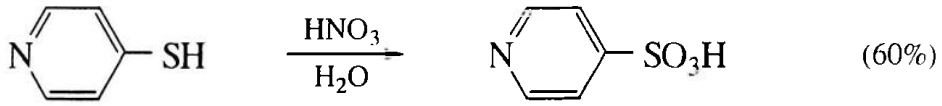
$$RS-SR \xrightarrow[2)H_2O;NH_4Cl]{1)\ Na;NH_3\ lỏng,\ -33^oC} 2RSH$$

Các peaxit, thí dụ axit *m*-clopebenzoic, trong điều kiện đặc biệt êm dịu, oxi hóa thiol đến các axit sunfinic :



Axit sunfinic

Các chất oxi hóa mạnh như HNO_3 hay $KMnO_4$ oxi hóa các thiol đến axit sunfonic :

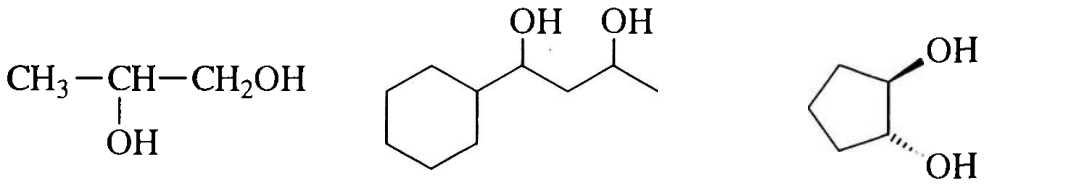


$$CH_3(CH_2)_{15}SH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_{15}SO_3H \quad (36\%)$$

A_2. POLIANCOL

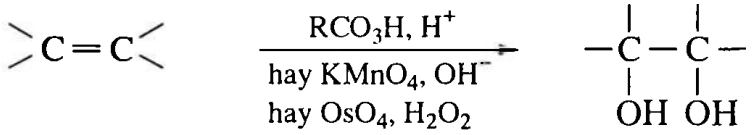
10.9 Các điol (glicol) và poliol

Các ancol có chứa trong phân tử hai nhóm hiđroxi được gọi là **điol** hay **glicol**. Người ta phân biệt α-, β-, γ- glicol v.v... tuỳ thuộc các nhóm hiđroxi ở vị trí 1,2 ; 1,3 hay 1,4. Dưới đây dẫn ra tên IUPAC của một số điol.



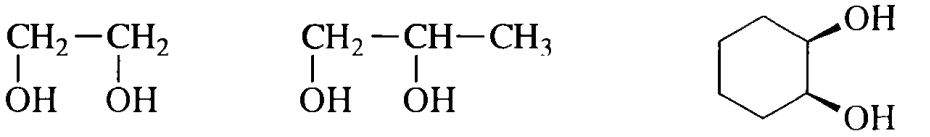
Tên IUPAC : Propan-1,2-điol 1-Xiclohexylbutan-1,3-điol *trans*-Xiclopentan-1,2-điol

Thuật ngữ glicol thường có nghĩa là 1,2-điol hay *vic*-điol với hai nhóm OH đính vào hai cacbon kề nhau. Các điol thường được tổng hợp bằng phản ứng hiđroxyl hóa anken với việc dùng peoxiaxit, osmi tetraoxit hay kali pemanganat.



Anken *vic*-Điol (Glicol)

Tổng hợp glicol theo phương pháp trên được phản ánh trong tên gọi thông thường. Glicol được gọi theo tên anken mà từ đó tổng hợp nên nó.



Tên IUPAC :	Etan-1,2-điol	Propan-1,2-điol	Xiclohexan-1,2-điol
Tên thông thường :	Etilenglicol	Propilenglicol	*cis*-Xiclohexenglicol

10.9.1 Tính chất vật lý

Khi đưa thêm nhóm OH thứ hai vào phân tử, mùi đặc trưng của monoancol bị mất đi và xuất hiện vị ngọt (chủ yếu ở glixerin và các poliol).

Etilenglicol là chất lỏng, t_s 197,5°. Etanol cũng có hai nguyên tử cacbon trong phân tử lại có t_s 78°C. Như vậy, việc đưa thêm nhóm – OH thứ hai vào phân tử đã làm cho nhiệt độ sôi tăng thêm 120°C, chứng tỏ sự kết hợp phân tử tăng lên đáng kể. Glixerin sôi ở

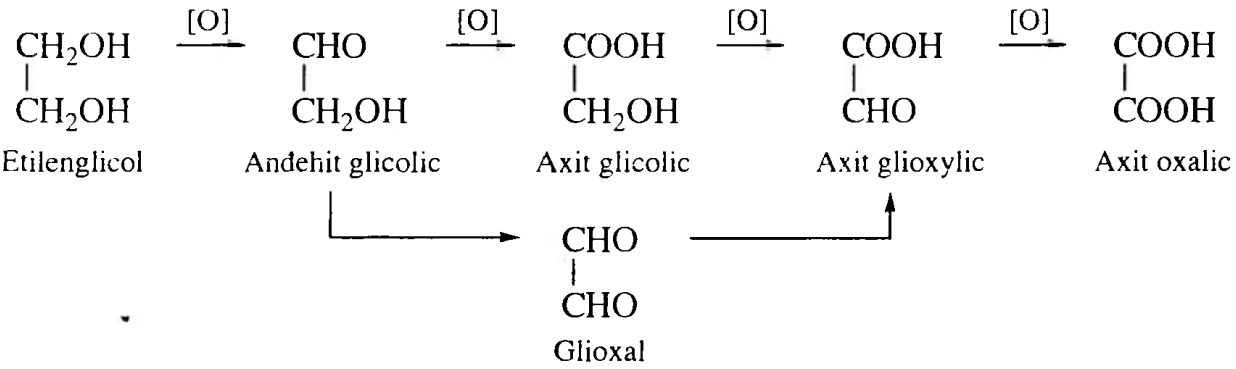
290°C kèm theo sự phân huỷ ; do đó chỉ có thể chưng cất glixerin trong chân không (t_s 170°/12mmHg).

Các điol và triol có mạch cacbon ngắn trộn lẫn với nước theo bất cứ tỉ lệ nào, dễ tan trong etanol, không tan trong ete và hiđrocacbon. Đối với các điol có mạch cacbon dài, độ tan trong ete tăng lên, còn độ tan trong nước lại giảm đi. Các poliol là những tinh thể rắn, dễ tan trong nước và khó tan trong ete.

10.9.2 Tính chất hóa học

Các nhóm hiđroxi của điol và poliol có thể phản ứng riêng rẽ hoặc cùng nhau. Vì vậy đôi khi người ta nhận được hỗn hợp các sản phẩm. Chẳng hạn như etilenglicol có thể nhận được monoete $HOCH_2 - CH_2OC_2H_5$ và điete $H_5C_2OCH_2 - CH_2OC_2H_5$; mononatri glicolat và đinatri glicolat, v.v...

Oxi hóa các điol thường không cho các sản phẩm riêng biệt. Thí dụ khi oxi hóa etilenglicol bằng HNO_3 đặc sẽ tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau. Quá trình oxi hóa diễn ra như sau :



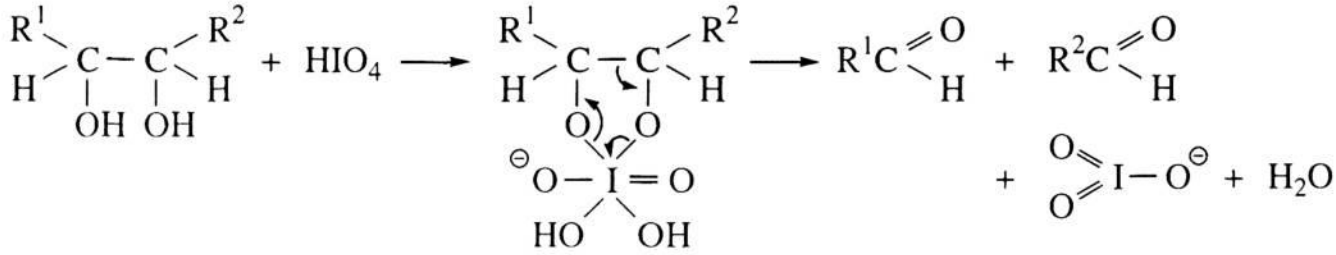
Vì vậy, rất khó lái phản ứng để chỉ tạo ra một trong các sản phẩm. Khi oxi hóa các triol, tetraol, pentaol và hexaol sẽ tạo thành các monosacarit tương ứng cùng với các chất khác nữa.

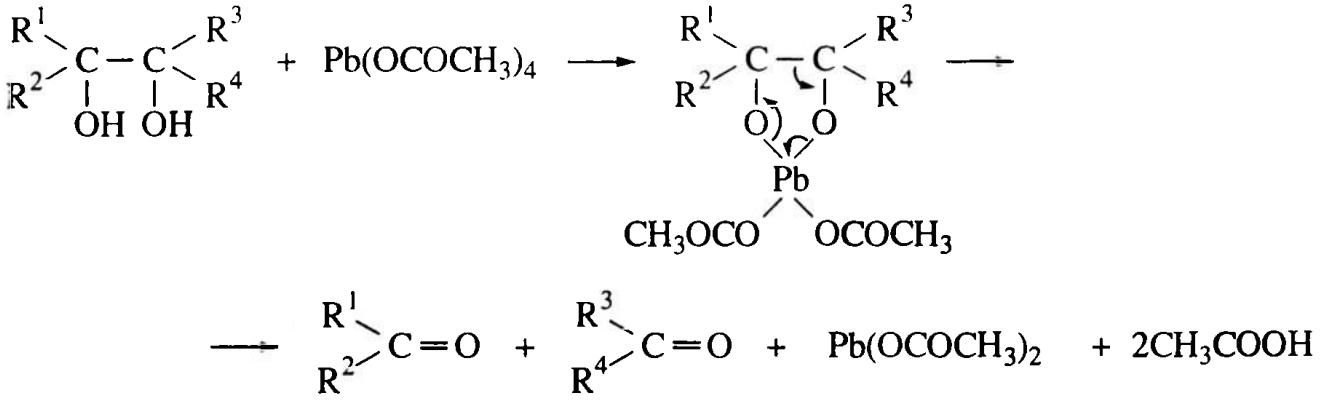
Nếu dùng chất oxi hóa là axit peiodic hoặc chì tetraaxetat, liên kết giữa hai nguyên tử cacbon mang nhóm OH của α-glicol sẽ bị đứt ra :

$$RCH(OH)-CHR(OH) + HIO_4 \longrightarrow 2RCH=O + H_2O + HIO_3$$

$$R_2C(OH)-CR_2(OH) + Pb(OCOCH_3)_4 \longrightarrow 2R_2C=O + 2CH_3COOH + Pb(OCOCH_3)_2$$

Như vậy, phản ứng oxi hóa glicol bằng các chất oxi hóa nói trên có thể chạy qua hợp chất trung gian như sau :





Khi đun nóng với hiđro clorua, nhóm hiđroxi của glicol được thế bằng clo và tạo thành etilenclohiđrin.

$$HOCH_2 - CH_2OH + HCl \longrightarrow \underset{\text{Etilenclohiđrin}}{HOCH_2 - CH_2Cl} + H_2O$$

Việc thế nhóm hiđroxi thứ hai chỉ có thể được thực hiện khi có mặt các tác nhân mạnh, thí dụ PCl_5.

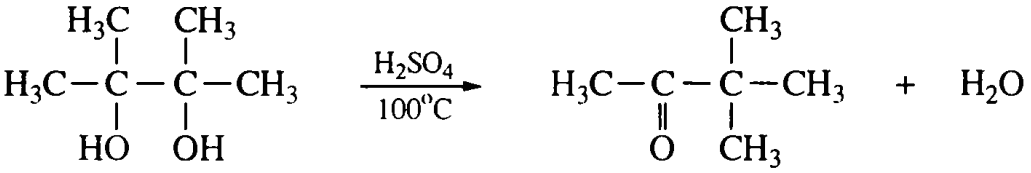
Cho glixerin phản ứng với axit clohiđric trong dung dịch nước sẽ nhận được α-monoclohiđrin của glixerin.

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_2OH - CHOH - CH_2Cl$$

Phản ứng đehiđrat hóa. Khi cho glicol tác dụng với các tác nhân đehiđrat hóa (H_2SO_4, $ZnCl_2$, ...) sẽ xảy ra phản ứng tách nước tạo thành hợp chất cacbonyl.

$$HOCH_2 - CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} [CH_2 = CHOH] \longrightarrow CH_3 - CH = O$$

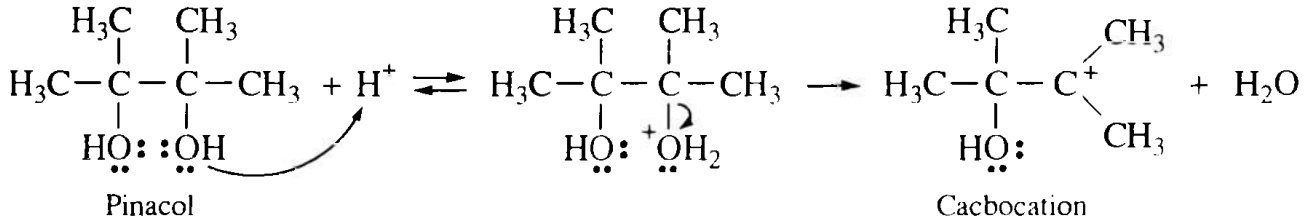
Trong trường hợp glicol kiểu pinacol, sự tách nước xảy ra một cách không bình thường. Trong điều kiện xúc tác dị thể trên Al_2O_3, sản phẩm phản ứng là đimetylbutađien. Tuy vậy, khi đun nóng pinacol với H_2SO_4 loãng hay với axit clohiđric, sản phẩm phản ứng là một xeton.



Pinacol
(2,3-đimetylbutan-2,3-điol)

Pinacolon
(3,3-đimetylbutan-2-on)

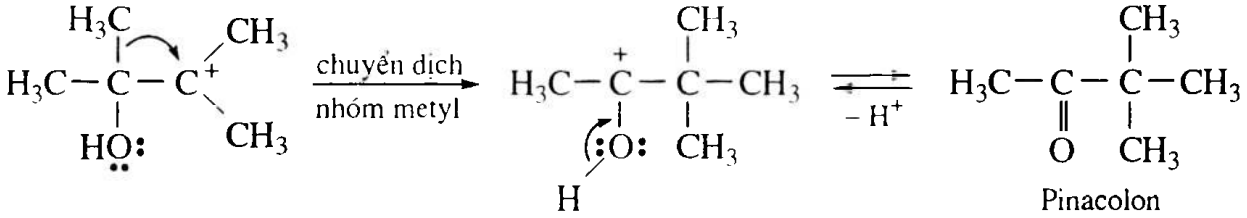
Mới đầu, dưới tác dụng của xúc tác axit, một trong các oxi của hiđroxyl được proton hóa rồi tách một phân tử nước tạo thành cacbocation bậc ba.



Pinacol

Cacbocation

Tiếp theo là hiện tượng đồng phân hóa cacbocation nhưng không phải ion hiđrua chuyển dịch mà là anion metyl. Sở dĩ có sự chuyển vị như thế là do α-hiđroxicacbocation bền hơn các cacbocation thông thường khác (x. tập 2, chương 11). Phản ứng chuyển vị nội phân tử như vậy được gọi là **chuyển vị pinacol**.



Pinacolon

Sự chuyển vị nội phân pinacol có tính tổng quát vì nó có thể xảy ra gần như không phụ thuộc vào bản chất của các nhóm thế ở nguyên tử cacbon mang nhóm OH. Thí dụ :

Benzopinacol

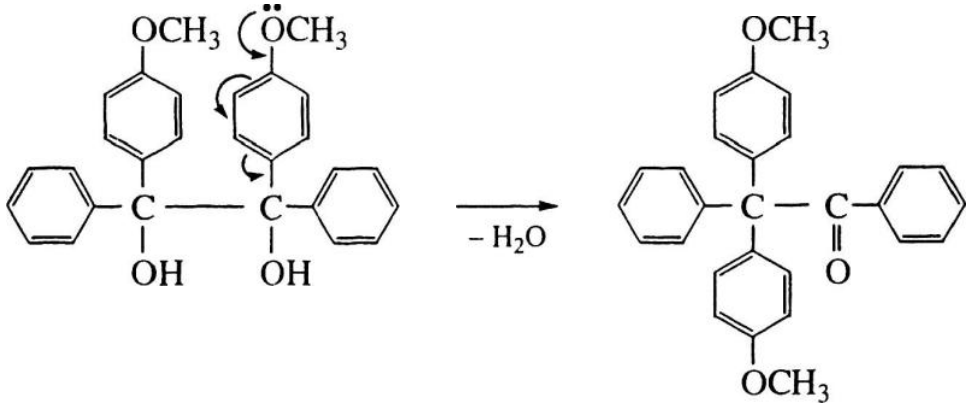
Benzopinacolin
(triphenylaxetophenon)

Với sự có mặt của axit vô cơ loãng, α-glicol thơm được chuyển thành anđehit.

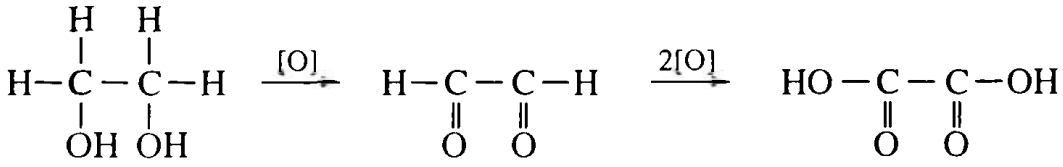
$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH - CH = O$$

Hiđrobenzoin — Điphenylaxetanđehit

Trong trường hợp ở một nguyên tử cacbon mang nhóm OH có hai nhóm thế khác nhau thì nhóm nào đó có tính đẩy electron mạnh hơn sẽ bị chuyển dịch. Thí dụ :



Etilenglicol là một điol độc, sản phẩm oxi hóa của nó là axit oxalic, một hợp chất độc có trong lá cây đại hoàng và nhiều cây khác nữa.



Etilenglicol — Axit oxalic

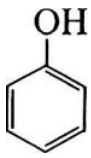
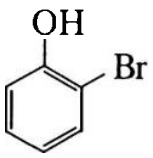
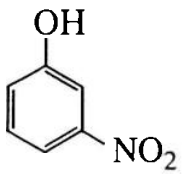
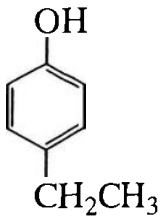
Axit oxalic làm suy thận và gây chết người. Phương pháp điều trị nhiễm độc etilenglicol cũng giống như điều trị nhiễm độc metanol, người bệnh được truyền etanol loãng vào tĩnh mạch.

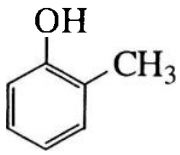
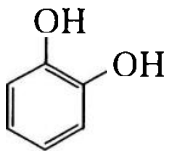
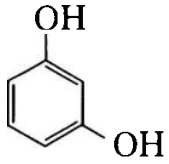
B. PHENOL

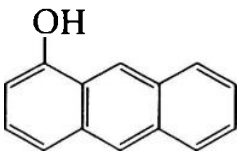
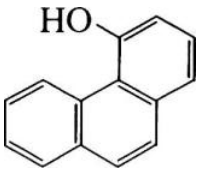
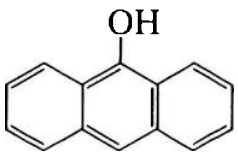
10.10 Danh pháp

Hiđroxibenzen, chất đại diện đơn giản nhất của dãy hợp chất này, lần đầu tiên được Runge tìm thấy khi chưng cất nhựa than của lò cốc (1834) và được Loran xác định cấu trúc (1842). Vì có tính axit nó được gọi tên là *axit cacbolic* hoặc *axit phenic* và sau cùng là *phenol.*

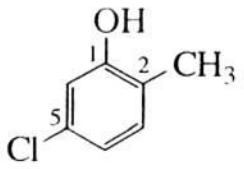
Hiện nay thuật ngữ phenol được dùng để chỉ tất cả các hợp chất có một hoặc nhiều nhóm hiđroxi nối trực tiếp vào cacbon của vòng thơm. Tuy nhiên theo cách gọi tên thông thường, các dẫn xuất hiđroxi của benzen được gọi là phenol, của naphtalen là naphtol, của antraxen là antranol và của phenantren là phenantranol. Theo một cách gọi tên khác, người ta gọi các phenol là hiđroxiaren. Thí dụ :

Công thức				
Tên gọi IUPAC	Hiđroxibenzen	2-Bromphenol	3-Nitrophenol	4-Etylphenol
Tên thông thường	Phenol	*o*-Bromphenol	*m*-Nitrophenol	*p*-Etylphenol

Công thức				
Tên gọi IUPAC	2-Metylphenol	Benzen-1,2-điol	Benzen-1,3-điol	Benzen-1,4-điol
Tên thông thường	*o*-Crezol	Pirocatechol	Rezocxinol	Hiđroquinon

Công thức			
Tên gọi IUPAC	1-Hiđroxi-antraxen	4-Hiđroxi-phenantren	9-Hiđroxiantraxen
Tên thông thường	1-Antranol	4-Phenantrol	9-Antranol

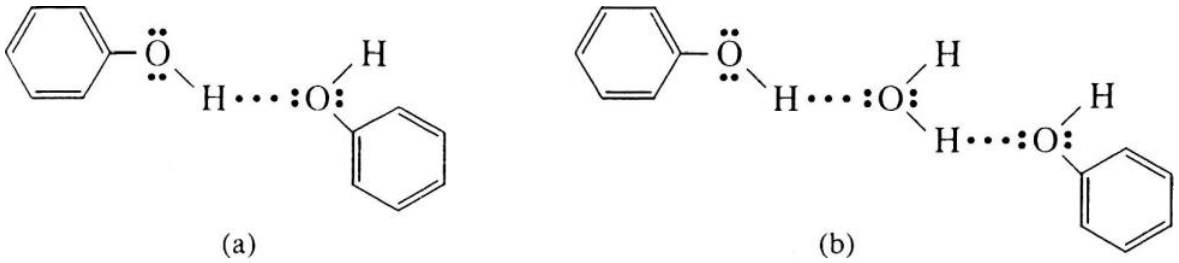
Các phenol thế được đánh số bắt đầu từ nhóm hiđroxi.



5-Clo-2-metylphenol

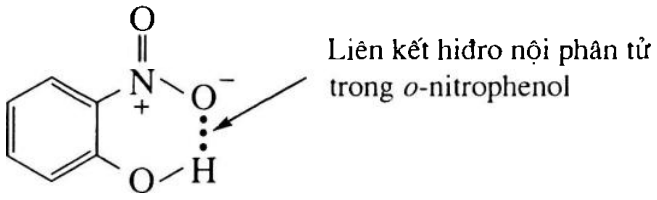
10.11 Tính chất vật lý

Các phenol đơn giản nhất là những chất lỏng hay chất rắn có nhiệt độ nóng chảy thấp. Do có sự tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử phenol (hình 10.7a) và giữa phân tử phenol với nước (hình 10.7b), phenol có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao hơn và tan vào nước nhiều hơn so với toluen và flobenzen có khối lượng phân tử tương đương (x. bảng 10.6). Các phenol không có màu, tuy vậy tương tự amin thơm, phenol dễ dàng bị oxi hóa và nhiều sản phẩm oxi hóa có màu ; do lẫn các sản phẩm oxi hóa nên phenol trở thành có màu.



Hình 10.7 (a) Liên kết hiđro giữa hai phân tử phenol ;
(b) Các liên kết hiđro giữa một phân tử nước và hai phân tử phenol

Một số phenol thế ở vị trí *ortho*, như *o*-nitrophenol có nhiệt độ sôi thấp hơn và tan trong nước kém hơn các đồng phân *meta* và *para*. Trong số ba đồng phân chỉ có đồng phân *ortho* dễ dàng được chưng cất với hơi nước. Đó là do sự có mặt của liên kết hiđro *nội phân tử* giữa nhóm hiđroxi và nhóm thế ; việc tạo thành liên kết hiđro nội phân tử đã thay thế cho liên kết hiđro liên phân tử và làm giảm độ kết hợp giữa các phân tử. Bảng 10.7 dẫn ra hằng số vật lý của một số phenol.



Bảng 10.6 Tính chất vật lý của phenol, toluen và flobenzen

Tính chất vật lý	Hợp chất		
	Toluen $C_6H_5CH_3$	Phenol C_6H_5OH	Flobenzen C_6H_5F
Khối lượng phân tử	92	94	96
t_{nc}	– 95°C	43°C	– 41°C
t_s (1 atm)	111°C	132°C	85°C
Độ tan trong nước (25°C)	0,05 g/100 ml	8,2 g/100 ml	0,2 g/100 ml

Bảng 10.7 Hằng số vật lý của một số phenol

Hợp chất	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}	Tính tan, 25°C g/100g H_2O
Phenol	C_6H_5OH	41	182	1,072	9,3
o-Cresol	$CH_3C_6H_4OH$	30	191	1,046	2,5
m-Cresol	$CH_3C_6H_4OH$	12	202	1,034	2,6
p-Cresol	$CH_3C_6H_4OH$	36	202	1,035	2,3
o-Clophenol	ClC_6H_4OH	9	175	1,241	2,8
m-Clophenol	ClC_6H_4OH	33	214		2,6
p-Clophenol	ClC_6H_4OH	43	220	1,306	2,7
o-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$	45	217	1,657	0,2
m-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$	96	194	1,485	1,4
p-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$	114	279		1,7
2,4-Đinitrophenol	$(O_2N)_2C_6H_3OH$	113			0,6
3,5-Đinitrophenol	$(O_2N)_2C_6H_3OH$	126			
2,4,6-Trinitrophenol (axit picric)	$(O_2N)_3C_6H_2OH$	122			1,4
Napht-1-ol	$C_{10}H_7OH$	96	279		tan ít
Napht-2-ol	$C_{10}H_7OH$	122	285		0,1
Pirocatechol	$C_6H_4(OH)_2$	105	246		45,1
Rezocxinol	$C_6H_4(OH)_2$	110	276		147,3
Hiđroquinon	$C_6H_4(OH)_2$	170	285		6

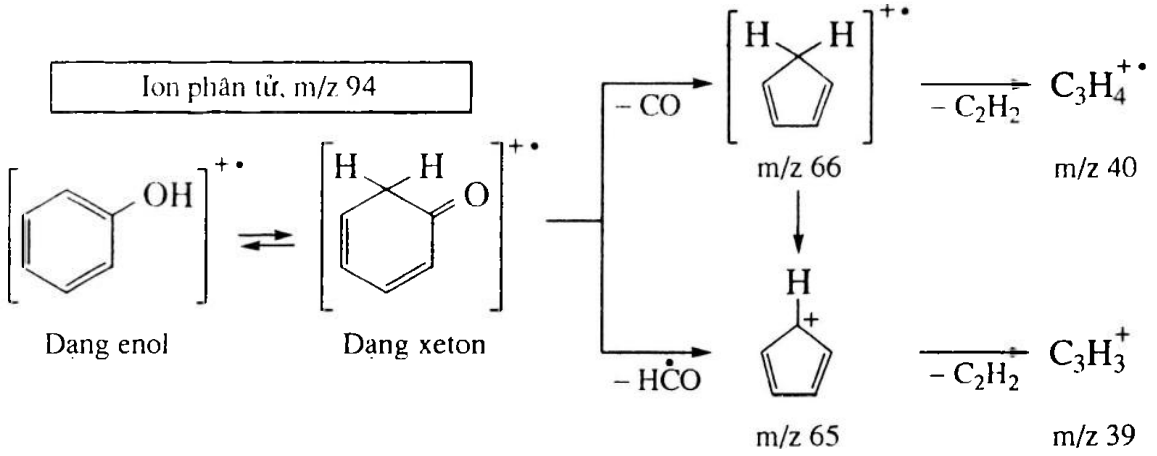
Tính chất phổ của phenol

Tương tự ancol, nhóm hiđroxyl của phenol hấp thụ tia hồng ngoại ở vùng 3610 – 3600 cm^{-1}. Khi có liên kết hiđro dao động hóa trị của nhóm hiđroxyl hấp thụ ở vùng nhỏ hơn.

Do có sự liên hợp n-π giữa cặp electron tự do của nhóm OH và vòng benzen nên phổ tử ngoại của phenol có các cực đại hấp thụ ở 210 nm và 270 nm, so với các cực đại tương ứng của benzen là 260 nm.

Sự có mặt của proton trong nhóm hiđroxyl của phenol biểu hiện ở tín hiệu σ = 4 – 12 ppm, dịch chuyển về trường yếu hơn trên phổ ^{1}H-NMR so với ancol.

Phổ khối lượng của mono và điphenol được đặc trưng bằng pic ion M^+, cường độ lớn là do khi mất đi một electron ở oxi nó bị đồng phân hóa thành dạng xeton như dẫn ra ở thí dụ của phenol.



Pic ion $[M-1]^+$ không lớn, còn ion $[M-H_2O]^+$ chỉ ghi nhận được trong phổ khối lượng của pirocatechol. Sự tách loại CO và gốc $H\dot{C}=O$ từ ion phân tử là xu thế phân rã đặc trưng nhất. Sự phân rã tiếp theo của những ion mảnh cũng giống như ở các aren, nghĩa là loại đi một phân tử axetilen.

Sự phân rã của những ankylphenol được bắt đầu theo hướng tạo ra các ankylaren điển hình kiểu dẫn xuất benzylic và chỉ sau đó tiếp tục diễn ra quá trình phân mảnh ($-CO$, $-H\dot{C}=O$) đặc trưng cho các phenol.

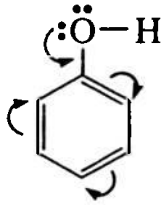
Những ankylphenol mang nhóm thế có mạch cacbon lớn hơn 3 sẽ phân rã hoặc là đứt gãy theo kiểu benzylic hoặc là theo kiểu chuyển vị Mark Lafferty. Hướng phân rã phụ thuộc vào vị trí tương hỗ của các nhóm ankyl và hiđroxyl : Những hợp chất thế *ortho-* và *para*-ankylphenol đứt gãy theo kiểu benzylic (các pic m/z 107), còn những kiểu thế của đồng phân *meta-* đứt gãy theo kiểu chuyển vị Mark Lafferty là chủ yếu (các pic có m/z 108).

10.12 Tính chất hóa học

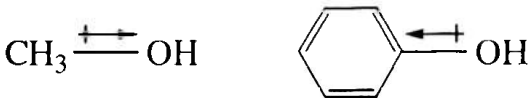
Phân tử phenol có cấu trúc phẳng với góc $\widehat{C-O-H} = 109^o$, gần với góc tứ diện và không khác nhiều với góc $\widehat{C-O-H}$ của metanol là $108,9^o$.

Phenol Metanol

Như đã biết, các liên kết với nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 thì ngắn hơn các liên kết với cacbon lai hóa sp^3. Độ dài liên kết C – O trong phenol ngắn hơn liên kết C – O trong metanol một chút. Ở phenol có sự liên hợp của cặp electron p trên oxi của nhóm hiđroxi với các electron π của nhân thơm (liên hợp p-π). Chính do có sự liên hợp này mà liên kết C – O ở phenol phần nào mang tính chất của một liên kết đôi.



Nhóm thế hiđroxyl là nhóm đẩy electron vào vòng benzen, do đó momen lưỡng cực của phenol ngược hướng với momen lưỡng cực của metanol. Trong metanol, oxi kéo electron từ nguyên tử cacbon ; còn trong phenol, oxi cho electron vào vòng benzen.



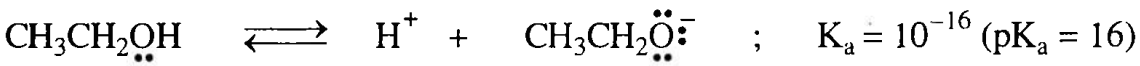
Metanol
μ 1,7D

Phenol
μ 1,6D

10.12.1 Tính axit của phenol

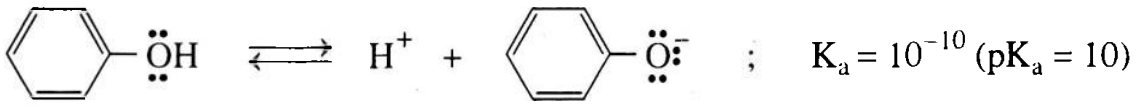
Tính chất đặc trưng nhất của phenol là tính axit. Phenol có tính axit mạnh hơn ancol nhưng kém hơn axit cacboxylic. Như đã biết, axit cacboxylic có hằng số K_a vào khoảng 10^{-5} (pK_a 5), trong khi đó K_a của ancol ở trong khoảng 10^{-16} đến 10^{-20} (pK_a 16 đến 20). K_a của hầu hết các phenol vào khoảng 10^{-10} (pK_a 10).

Để hiểu được nguyên nhân các phenol có tính axit mạnh hơn ancol, ta so sánh cân bằng ion hóa đối với phenol và etanol. Đặc biệt, quan sát sự khác nhau về giải toả điện tích trong ion etylat (ion etoxit) và trong ion phenolat (ion phenoxit). Điện tích âm trong ion etylat được định xứ trên oxi và chỉ được làm bền nhờ lực sonvat hóa.



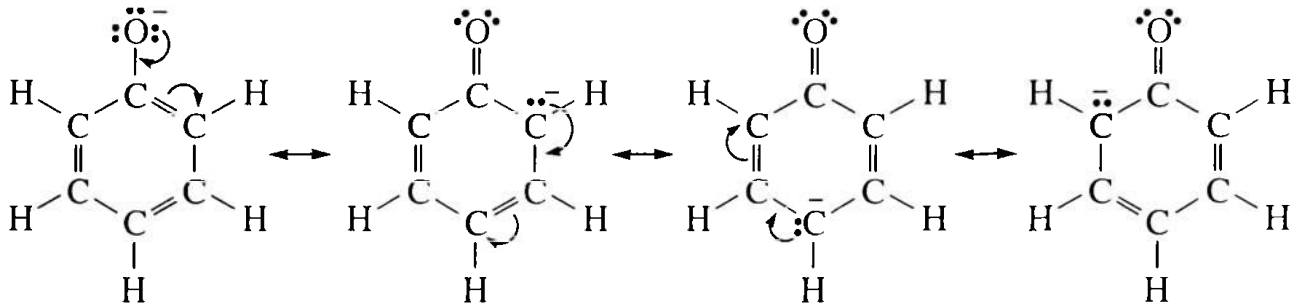
Etanol — Proton — Ion etylat (ion etoxit)

Điện tích âm trong ion phenolat được làm bền nhờ cả lực sonvat hóa và nhờ giải toả electron vào vòng :



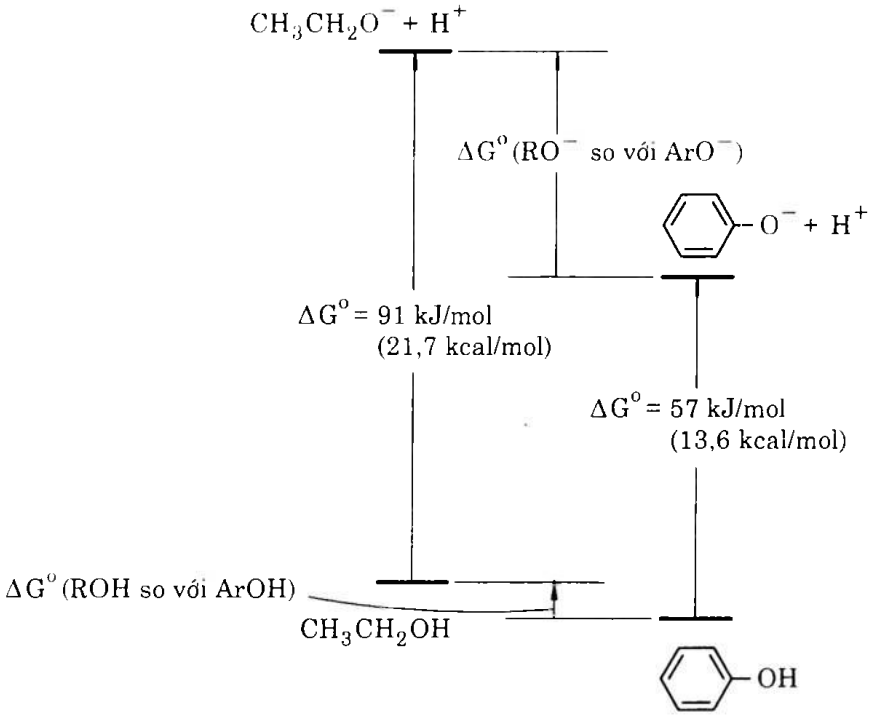
Phenol — Proton — Ion phenolat (ion phenoxit)

Sự giải toả electron trong ion phenolat được mô tả nhờ sự cộng hưởng giữa các cấu trúc :



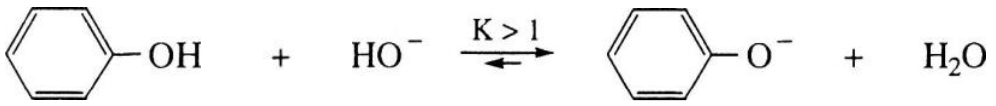
Điện tích âm trong ion phenolat được phân tán bởi oxi và các nguyên tử cacbon ở *ortho* và *para*. Sự giải toả điện tích âm đã làm bền hóa ion phenolat.

Hình 10.8 dẫn ra giản đồ năng lượng so sánh sự ion hóa của phenol và etanol. Sự khác nhau về năng lượng giữa hai trạng thái sản phẩm là lớn do có sự giải toả electron trong ion phenolat. Còn sự khác nhau về năng lượng giữa hai trạng thái đầu thì nhỏ hơn vì sự giải toả electron trong phenol có kèm theo sự phân chia điện tích. Xét về toàn bộ, sự thay đổi năng lượng tự do ion hóa của phenol thấp hơn đáng kể so với ion hóa của etanol, và hằng số cân bằng lớn hơn.



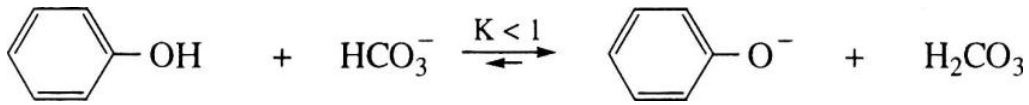
Hình 10.8 Năng lượng tự do của sự ion hóa etanol và phenol trong nước. Phần lớn sự khác nhau này là do sự khác nhau lớn của năng lượng bền hóa của anion phenoxit so với anion etoxit

Khi xem xét tính axit của phenol, ta cần nhớ rằng trong khi phenol có tính axit mạnh hơn etanol một triệu lần, nhưng phenol lại yếu hơn axit axetic 100.000 lần. Vì vậy phenol có thể được tách riêng khỏi ancol vì phenol có tính axit mạnh hơn và tách riêng khỏi axit cacboxylic do có tính axit yếu hơn. Lắc dung dịch ete của hỗn hợp ancol và phenol với dung dịch natri hiđroxit loãng, phenol được chuyển toàn lượng thành muối natri, tan trong pha nước ; ancol ở lại trong pha ete.



Phenol	Ion hiđroxit	Ion phenolat	Nước
(axit mạnh hơn)	(bazơ mạnh hơn)	(bazơ yếu hơn)	(axit yếu hơn)

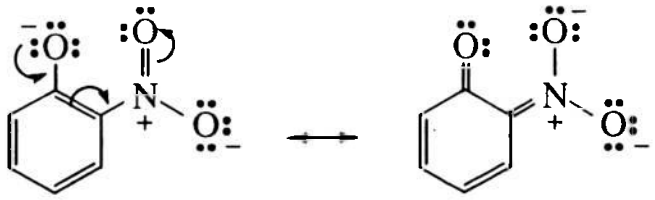
Lắc dung dịch ete của hỗn hợp phenol và axit cacboxylic với natri hiđrocabonat loãng, axit cacboxylic được chuyển toàn lượng thành muối natri tan trong pha nước ; phenol ở lại trong pha ete.



Phenol	Ion hiđrocacbonat	Ion phenolat	Axit cacbonic
(axit yếu hơn)	(bazơ yếu hơn)	(bazơ mạnh hơn)	(axit mạnh hơn)

Về ảnh hưởng của các nhóm thế đến tính axit của phenol, qua bảng 10.8 ta dễ dàng nhận thấy rằng hầu hết các phenol thế đều có hằng số ion hóa tương tự phenol. Nói chung, ảnh hưởng của các nhóm thế là nhỏ. Nhóm ankyl gây ra sự thay đổi không đáng kể tính axit, chỉ trong trường hợp nhóm thế hút electron mạnh, thí dụ nhóm nitro, tính axit mới thay đổi rõ rệt. Các hằng số ion hóa của *o*- và *p*-nitrophenol thường lớn hơn phenol vài trăm lần. Nhóm *o*- hay *p*-nitro làm bền hóa ion phenolat nhờ giải tỏa điện tích âm ở oxi phenolat.

Sự giải toả electron ở ion *o*-nitrophenolat :



Sự giải toả electron ở ion *p*-nitrophenolat :

Nhóm *m*-nitro không liên hợp trực tiếp với oxi phenolat và như vậy nó bền hóa ion phenolat ở một phạm vi nhỏ. *m*-Nitrophenol có tính axit mạnh hơn phenol nhưng có tính axit yếu hơn cả *o*- hay *p*-nitrophenol.

Bảng 10.8 Tính axit của một số phenol

Hợp chất	Hằng số ion hóa K_a	pK_a
Phenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
o-Cresol	$4,7 \times 10^{-11}$	10,3
m-Cresol	$8,0 \times 10^{-11}$	10,1
p-Cresol	$5,2 \times 10^{-11}$	10,3
o-Clophenol	$2,7 \times 10^{-9}$	8,6
m-Clophenol	$7,6 \times 10^{-9}$	9,1
p-Clophenol	$3,9 \times 10^{-9}$	9,4
o-Metoxiphenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
m-Metoxiphenol	$2,2 \times 10^{-10}$	9,6
p-Metoxiphenol	$6,3 \times 10^{-11}$	10,2
o-Nitrophenol	$5,9 \times 10^{-8}$	7,2
m-Nitrophenol	$4,4 \times 10^{-9}$	8,4
p-Nitrophenol	$6,9 \times 10^{-8}$	7,2
2,4-Đinitrophenol	$1,1 \times 10^{-4}$	4,0
3,5-Đinitrophenol	$2,0 \times 10^{-7}$	6,7
2,4,6-Trinitrophenol	$4,2 \times 10^{-1}$	0,4
Napht-1-ol	$5,9 \times 10^{-10}$	9,2
Napht-2-ol	$3,5 \times 10^{-10}$	9,5

Bên cạnh tính axit, tính chất hóa học đặc biệt nhất của phenol là khả năng phản ứng cao của vòng thơm trong các phản ứng thế electrophin. Trong các phản ứng này, tính axit của phenol có vai trò rất quan trọng. Sự ion hóa của phenol dẫn tới tạo thành ion phenolat ArO^-, có chứa nhóm $-O^-$ là nhóm đẩy electron mạnh hơn nhóm OH.

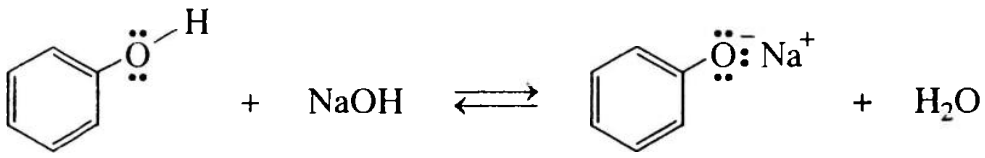
Phenol không những chỉ tham gia phản ứng thế electrophin điển hình cho nhiều hợp chất thơm mà còn tham gia những phản ứng khác nữa nhờ khả năng phản ứng cao của vòng. Dưới đây ta lần lượt xét các phản ứng của phenol như : phản ứng thế hiđro của nhóm OH, phản ứng thế nhóm OH và phản ứng của vòng benzen.

10.12.2 Phản ứng thế hiđro của nhóm hiđroxi phenolic

a) Tạo phenolat (anion phenoxit)

Như đã nói ở trên, các phenol có tính axit (x. bảng 10.8). Do đó phenol dễ tan trong dung dịch kiềm loãng và tạo thành các phenolat.

Thí dụ :

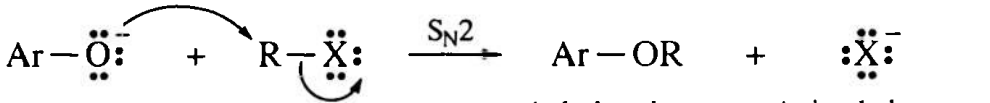


Natri phenolat

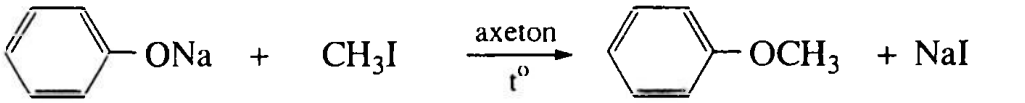
Do bị thuỷ phân nên các dung dịch phenolat đều có phản ứng kiềm, khi dẫn CO_2 vào dung dịch phenolat ta được phenol.

b) Tạo ete

Các arylete được điều chế với hiệu suất cao theo phương pháp Uyliêmxơn (Williamson).

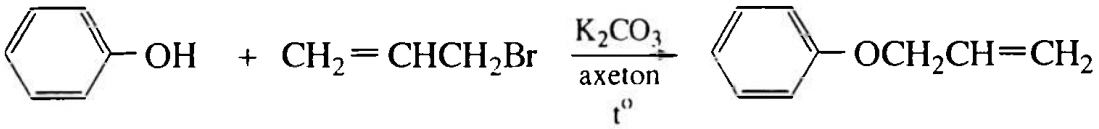


Ankyl aryl ete Anion halogenua



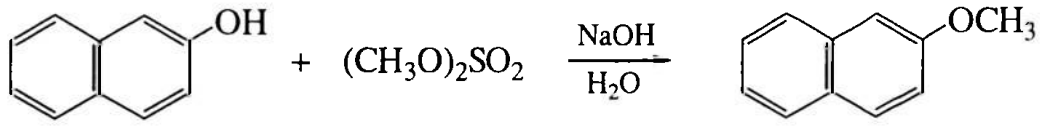
Natri phenolat Metyl iođua Metyl phenyl ete (Anisol) (95%) Natri iođua

Với tác nhân ankyl hóa là alyl bromua, ta có thể thực hiện phản ứng dễ dàng với sự có mặt của K_2CO_3 :



Phenol Alyl bromua Alyl phenyl ete (86%)

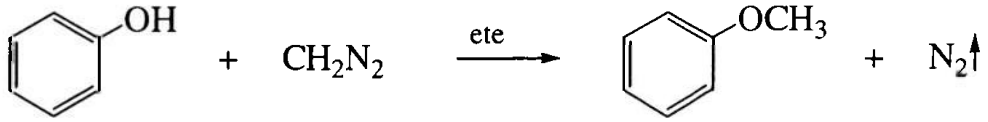
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2, do đó metyl và các ankyl halogenua bậc một là những tác nhân ankyl hóa tốt nhất. Người ta cũng hay dùng đimetyl sunfat làm tác nhân metyl hóa vì nó rẻ hơn metyl halogenua.



Napht-2-ol — Đimetyl sunfat — 2-Metoxinaphtalen (Metyl 2-naphtyl ete) (65 - 73%)

Khi dùng các ankyl halogenua bậc hai làm tác nhân ankyl hóa, thì cùng với phản ứng thế có kèm theo phản ứng tách. Còn khi dùng các ankyl halogenua bậc ba thì chỉ xảy ra phản ứng tách mà thôi.

Phenol có thể tác dụng với điazometan cho dẫn xuất metoxi.

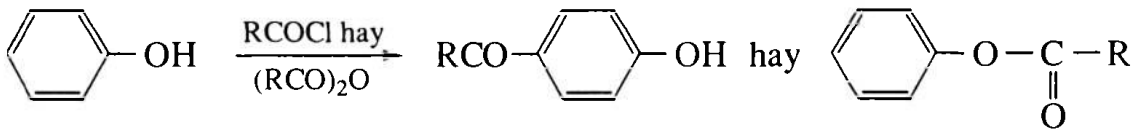


Điazometan — Anisol

Về điều chế và tính chất của các ankyl phenyl ete có thể xem thêm mục 10.17.

c) Tạo este

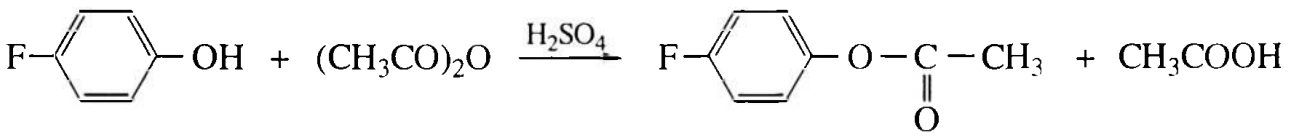
Phản ứng este hóa trực tiếp phenol bằng các axit cacboxylic cho hiệu suất rất thấp, do đó người ta thường axyl hóa phenol bằng các axyl clorua hay anhiđrit của axit cacboxylic và phản ứng có thể xảy ra ở vòng thơm (C-axyl hóa) hay ở oxi của nhóm hiđroxyl (O-axyl hóa) :



Phenol — Xeton thơm (Sản phẩm C-axyl hóa) — Aryl este (Sản phẩm O-axyl hóa)

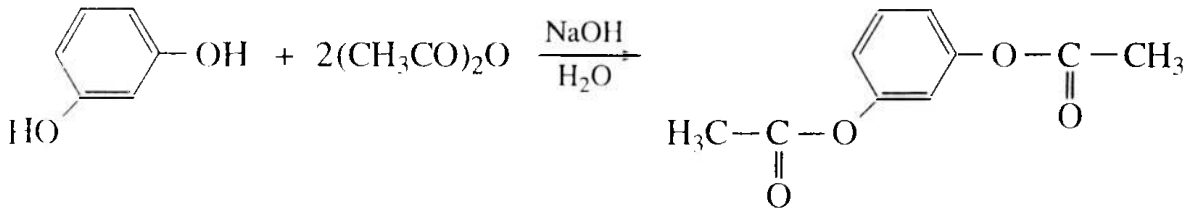
Phản ứng O-axyl hóa phenol với anhiđrit axit có thể được xúc tác bằng cả hai cách :

– Phương pháp thứ nhất là chuyển anhiđrit axit thành tác nhân chuyển dịch axyl mạnh hơn bằng cách thêm vài giọt H_2SO_4 để proton hóa một trong các oxi cacbonyl của nó.



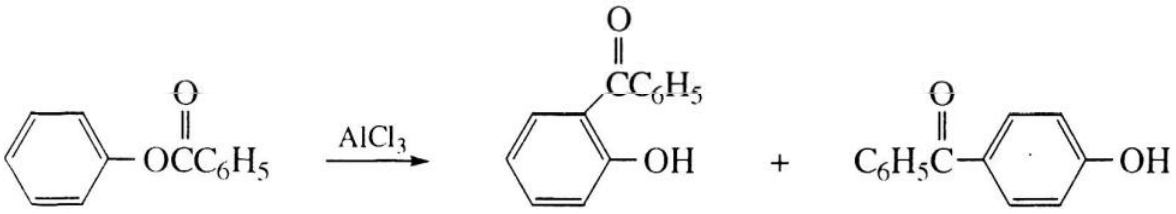
p-Flophenol — Anhiđrit axetic — *p*-Flophenyl axetat (81%) — Axit axetic

– Phương pháp thứ hai là làm tăng tính nucleophin của phenol bằng cách chuyển nó thành ion phenolat trong dung dịch bazơ.



Rezocxinol | Anhiđrit axetic | 1,3-Điaxetoxibenzen (*m*-Phenylenđiaxetat) (93%)

Phản ứng O-axyl hóa phenol chiếm ưu thế bởi vì các phản ứng này được khống chế động học. Phản ứng O-axyl hóa nhanh hơn phản ứng C-axyl hóa. Các đồng phân C-axyl bền và người ta cũng biết được rằng $AlCl_3$ là một chất xúc tác tốt cho sự chuyển hóa các aryl este thành aryl xeton (phản ứng đồng phân hóa này được gọi là sự chuyển vị Fries).



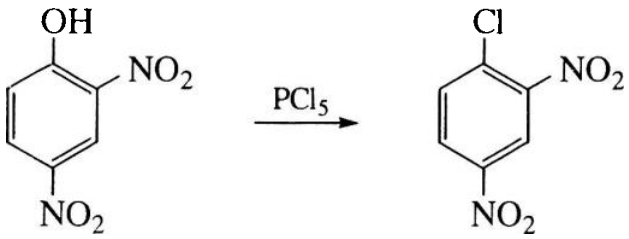
Phenyl benzoat | *o*-Hiđroxibenzophenon (9%) | *p*-Hiđroxibenzophenon (64%)

Như vậy, ở các điều kiện của phản ứng Friđen - Crap, phản ứng axyl hóa phenol xảy ra ở vòng thơm, bởi vì sự có mặt của $AlCl_3$ khan là nguyên nhân cho phản ứng chịu sự khống chế nhiệt động.

10.12.3 Phản ứng thế nhóm hiđroxi phenolic

a) Thế bởi halogen

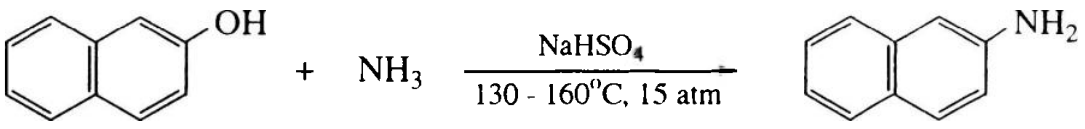
Liên kết của oxi và cacbon của vòng thơm rất bền chặt. Vì vậy phản ứng thay thế nhóm hiđroxi phenolic bằng halogen nói chung không xảy ra, trừ trường hợp có sự hoạt hóa của các nhóm nitro ở vị trí *ortho* và *para*. Chẳng hạn như 2,4-đinitrophenol dễ dàng được chuyển thành 2,4-đinitroclobenzen dưới tác dụng của photpho pentaclorua :



2,4-Đinitroclobenzen

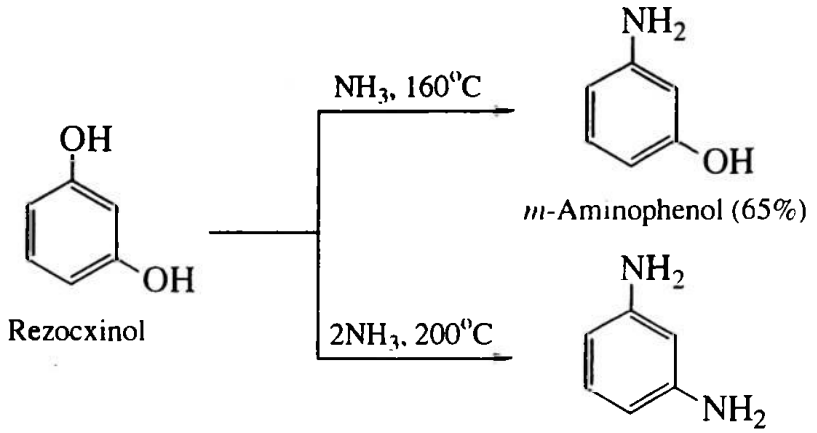
b) Thế bởi nhóm amino

Nhóm hiđroxi của phenol thường khó bị thay thế bởi nhóm amino, trong khi đó ở các naphtol phản ứng có thể xảy ra khi cho phản ứng với amoniac và có mặt sunfit hay hiđrosunfit theo phản ứng Bucherơ (H. Bucherer, 1904).



β-Naphtol β-Naphtylamin (92%)

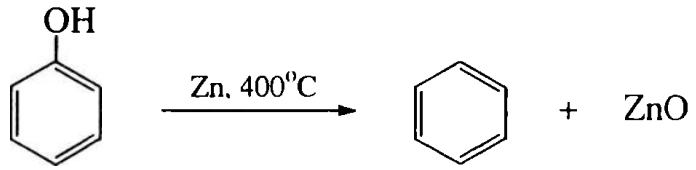
Khác với phenol C_6H_5OH, rezocxinol và florogluxinol lại tiếp nhận phản ứng này. Sự có mặt của nhóm OH ở vị trí *meta* làm cho phản ứng xảy ra dễ dàng hơn so với naphtol :



Phản ứng Bucherơ được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất phẩm nhuộm và tạo hợp chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

c) Thay thế bởi hiđro

Nhóm hiđroxi của phenol chỉ bị thay thế bởi hiđro trong phản ứng khử hóa mãnh liệt, thí dụ khi chưng khan với bột kẽm.

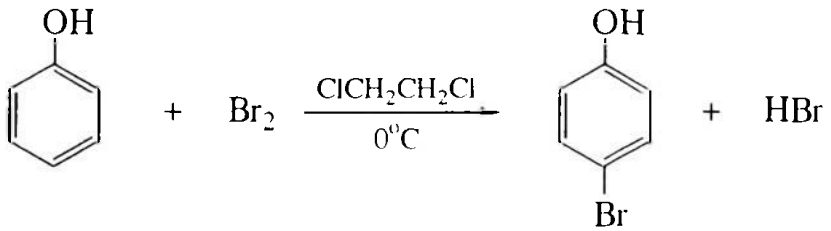


10.12.4 Phản ứng thế ở vòng thơm

Do có sự dư thừa electron trong hệ thống electron π của phenol và ion phenolat, mà các hợp chất này rất hoạt động trong các phản ứng thế electrophin. Về khả năng phản ứng, phenol rất giống anilin (x. chương 13).

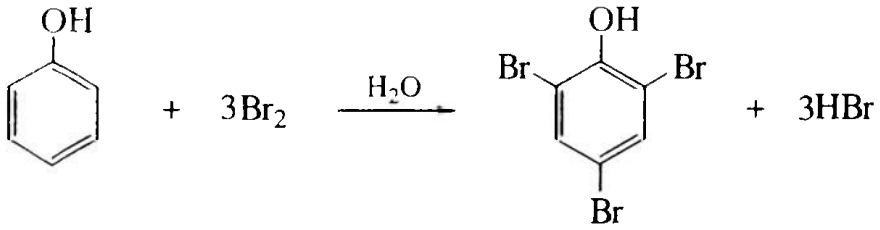
a) Halogen hóa

Phản ứng brom hóa và clo hóa phenol xảy ra rất dễ dàng kể cả khi không có mặt chất xúc tác. Sự thế mới đầu xảy ra ở vị trí *para* của nhóm hiđroxyl, còn khi vị trí *para* đã bị chiếm thì sự thế mới xảy ra ở vị trí *ortho*.



p-Bromphenol (93%)

Trong dung môi phân cực, thí dụ nước, phản ứng brom hóa phenol rất khó dừng ở dẫn xuất một lần thế.

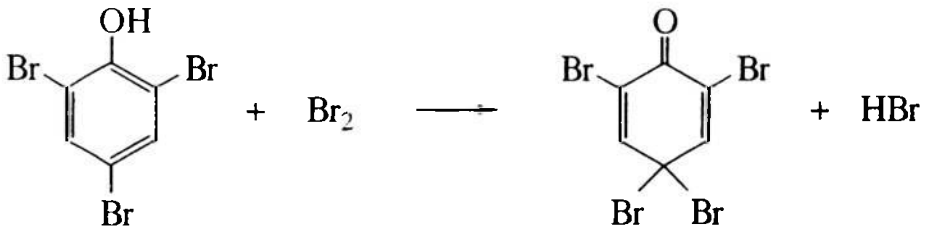


Phenol

2,4,6-Tribromphenol
(~ 100%, kết tủa)

Phản ứng này được dùng để phát hiện các lượng nhỏ phenol ; với độ pha loãng 1/100.000 trong nước, người ta vẫn nhận thấy có vẩn đục của kết tủa sản phẩm brom hóa phenol.

Nếu sau khi có kết tủa tribromphenol ta vẫn tiếp tục nhỏ nước brom xuống thì một phân tử brom nữa sẽ bị hấp thụ để cho 2,4,4,6-tetrabromxiclohexa-2,5-đien-1-on.

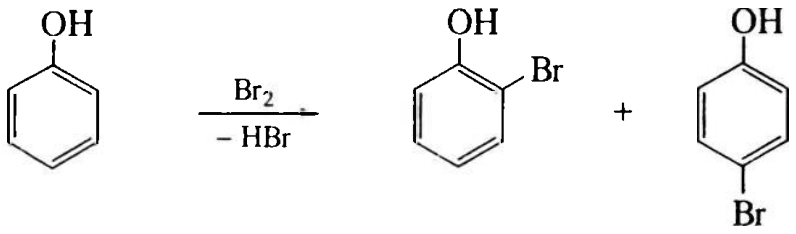


2,4,4,6-Tetrabrom-
-xiclohexa-2,5-đien-1-on

Dựa vào các dải hấp thụ ở 1669 cm^{-1} trong phổ hồng ngoại và ở 280 nm (ε = 9270) trong phổ tử ngoại ta có thể nhận biết cấu trúc tetrabromđienon của 2,4,4,6-tetrabrom-xiclohexa-2,5-đien-1-on.

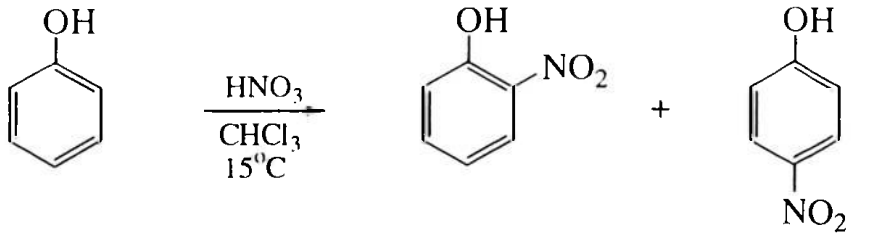
Tương tự như N-bromsucxinimit, 2,4,4,6-tetrabromxiclohexa-2,5-đien-1-on có thể được dùng làm tác nhân đehiđro hóa.

Nếu tiến hành brom hóa phenol trong các dung môi khan nước, thí dụ trong CS_2, ở những điều kiện nhất định ta có thể thu được *o*- và *p*-bromphenol.



b) Nitro hóa

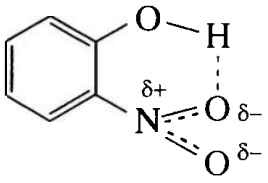
Phenol có thể được nitro hóa bằng dung dịch loãng của axit nitric trong nước hay trong axit axetic mà không cần phải dùng hỗn hợp axit nitric và axit sunfuric



o-Nitrophenol (26%)

p-Nitrophenol (61%)

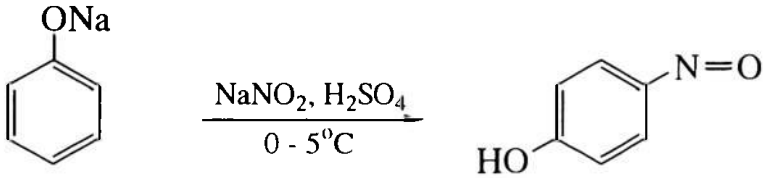
Các đồng phân *o*- và *p*- có thể được tách riêng nhờ chưng cất bằng lôi cuốn với hơi nước. Đồng phân *ortho* tạo được chelat nên bị hơi nước cuốn theo



Nếu nitro hóa ở những điều kiện mạnh hơn sẽ tạo thành 2,4,6-trinitrophenol (axit picric).

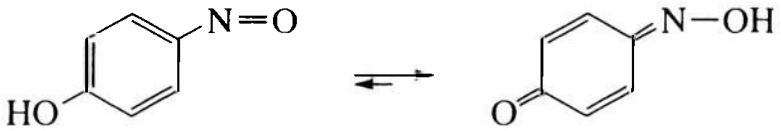
c) Nitroso hóa

Axit hóa dung dịch nước của natri nitrit, sẽ tạo ra ion nitroso : $N \equiv O^+$ là một tác nhân nucleophin yếu và tấn công vòng thơm đã được hoạt hóa mạnh, tạo thành nitrosophenol



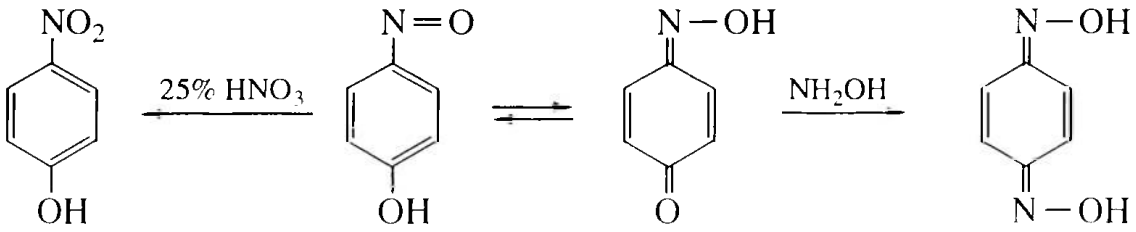
p-Nitrosophenol (85%)

p-Nitrosophenol tồn tại trong dung dịch dưới dạng cân bằng tautome với *p*-benzoquinonoxim, khi đó cân bằng chuyển dịch mạnh về phía dạng oxim.



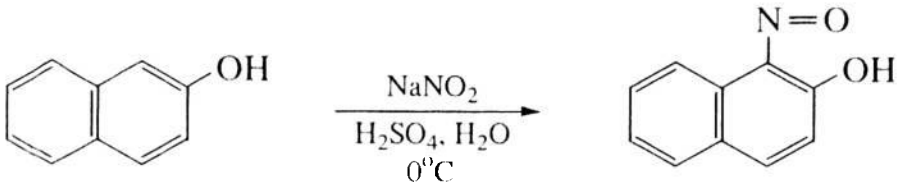
p-Nitrosophenol (85%) *p*-Benzoquinonoxim

Sự tồn tại cân bằng tautome cũng chứng tỏ khả năng phản ứng hai mặt của *p*-nitrosophenol :



p-Nitrophenol *p*-Benzoquinondioxim

Phản ứng nitroso hóa naphtol cũng xảy ra dễ dàng với hiệu suất cao :

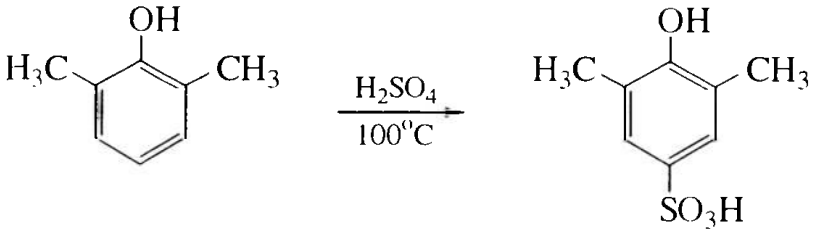


Napht-2-ol

1-Nitrosonapht-2-ol
(99%)

d) Sunfo hóa

Đun nóng phenol với H_2SO_4 đặc sẽ xảy ra phản ứng sunfo hóa ở vòng :

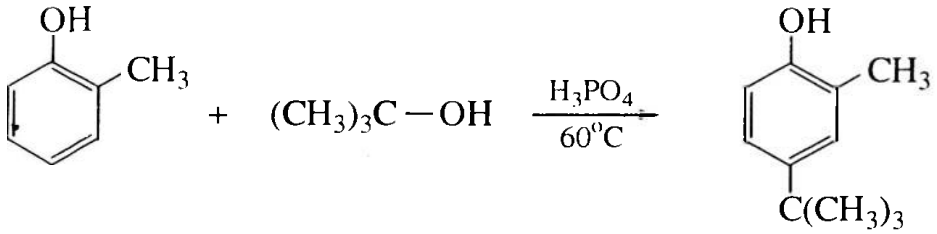


2,6-Đimetylphenol

Axit 4-hiđroxi-3,5-đimetyl--benzensunfonic (69%)

e) Ankyl hóa theo Friđen-Crap

Trong tổ hợp với axit, ancol trở thành nguồn cacbocation. Cacbocation là tác nhân ankyl hóa vòng benzen giầu electron (x. thêm chương 4).



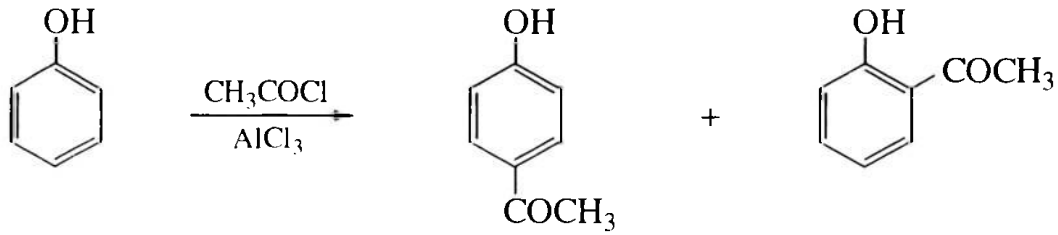
o-Cresol

Ancol *tert*-butylic

4-*tert*-butyl-2-metylphenol
(63%)

g) Axyl hóa theo Friđen-Crap

Với sự có mặt của $AlCl_3$ khan, axyl clorua và anhiđrit axit axyl hóa vòng thơm của phenol :



Phenol

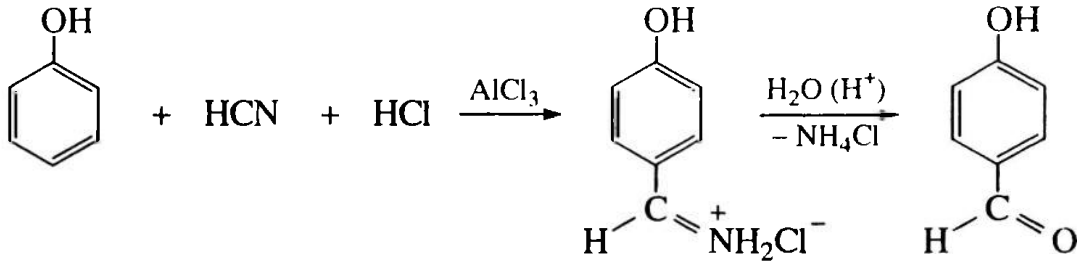
p-Hiđroxiaxetophenon
(74%)

o-Hiđroxiaxetophenon
(16%)

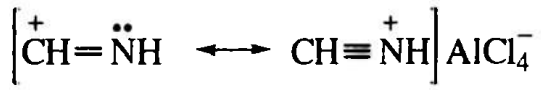
h) Các phản ứng fomyl hóa vòng benzen của phenol

• Fomyl hóa theo Gattecman (L. Gattermann, 1906)

Phản ứng này được thực hiện với phenol và các ete của phenol nhưng không thực hiện được với nitrobenzen và amin thơm.

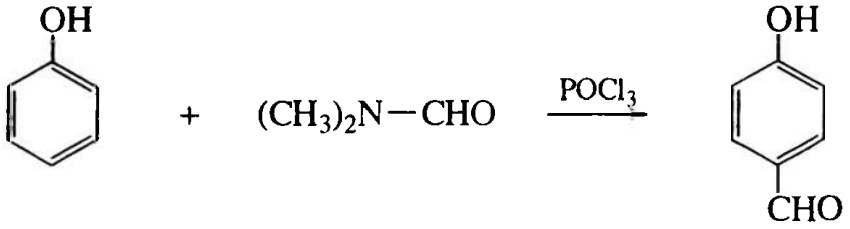


Có thể tác nhân fomyl hóa là như sau :



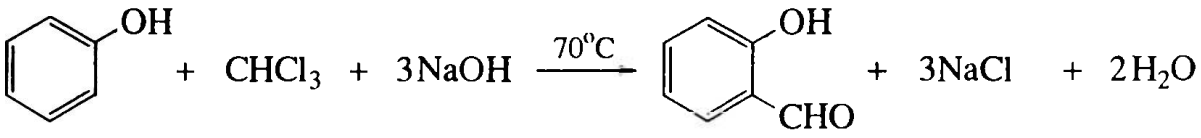
Năm 1923, Adam đã thay thế HCN bằng hỗn hợp $Zn(CN)_2$ và HCl ít độc hơn.

• Fomyl hóa phenol theo Vinxơmaiơ (A. Vilsmeier)



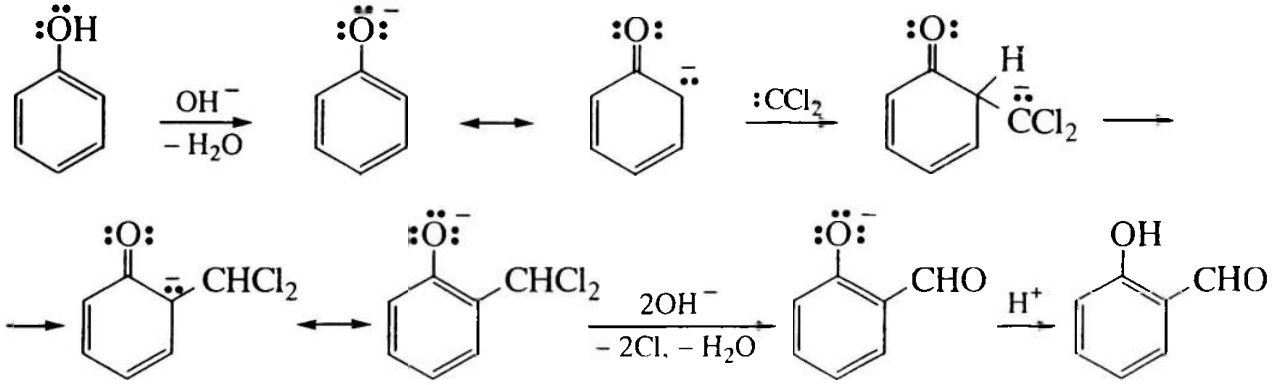
p-Hiđroxibenzanđehit

• Fomyl hóa theo Raimơ-Tieman (K. Reimer-F. Tiemann, 1876)



Anđehit salixylic (30%)

Mặc dầu hiệu suất của phản ứng không cao (hiếm khi đạt trên 50%), phương pháp tổng hợp này vẫn được ứng dụng khá rộng rãi, bởi vì đây là phương pháp đưa trực tiếp nhóm anđehit vào vòng phenol. Dưới đây là cơ chế của phản ứng Raimơ-Tieman :

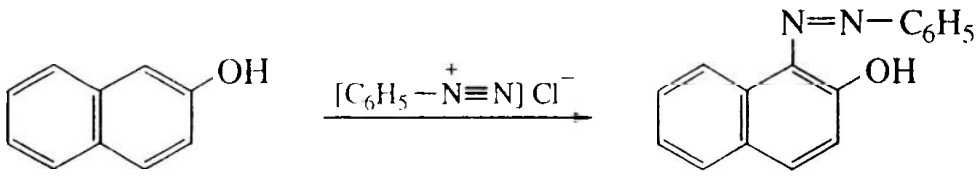


Tác nhân electrophin của phản ứng là diclocacben $:CCl_2$ được hình thành khi tác dụng kiềm lên clorofom (x. thêm mục 1.7.4).

Fomyl hóa phenol theo Raimơ-Tieman là phương pháp công nghiệp sản xuất anđehit salixylic và vanilin.

i) Phản ứng với muối aryldiazoni

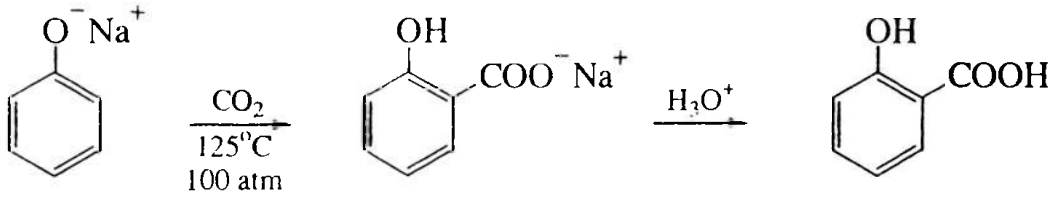
Thêm phenol vào dung dịch muối aryldiazoni sẽ tạo thành hợp chất azo. Phản ứng được thực hiện ở pH mà phenol có mặt dưới dạng ion phenolat. Ion điazoni là tác nhân electrophin tấn công vào vòng của ion phenolat đã hoạt hóa :



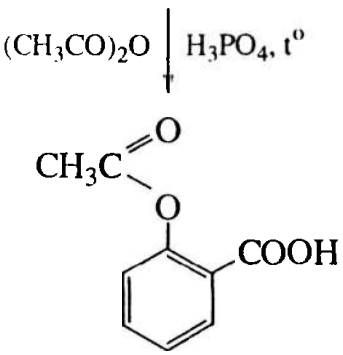
Napht-1-ol (48%)

k) Phản ứng cacboxyl hóa phenol : Phản ứng Konbe-Schmit (H. Kolbe-R. Schmitt, 1860)

Khi cho cacbon đioxit tác dụng lên natri phenolat, ta được axit salixylic.



Natri phenolat — Natri salixylat — Axit salixylic (79%)

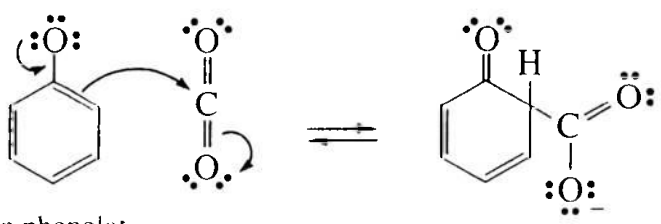


Axit *o*-axetyl salixylic (Aspirin) (77 - 82%)

Phản ứng được Konbe thực hiện từ 1860, sau đó Schmit (1885) phát triển và hiện nay vẫn là phương pháp công nghiệp để sản xuất axit salixylic dùng điều chế aspirin.

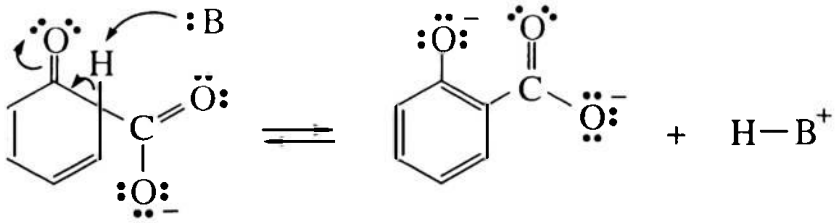
Cơ chế phản ứng gồm ba giai đoạn :

- Cộng hợp nucleophin vào nguyên tử cacbon của CO_2

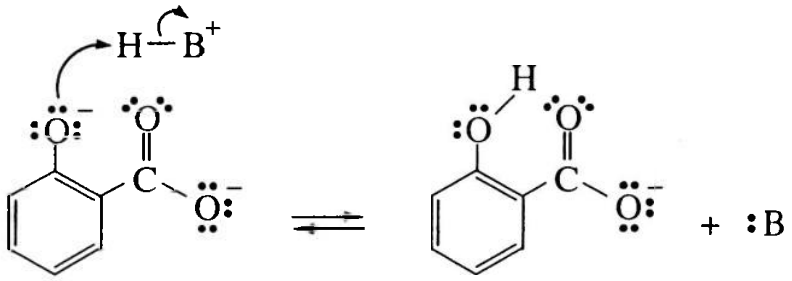


Ion phenolat

• Tách đi proton để trở về vòng benzen



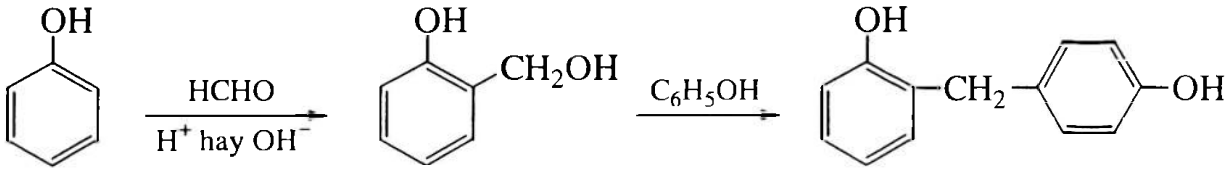
• Phản ứng chuyển dịch proton



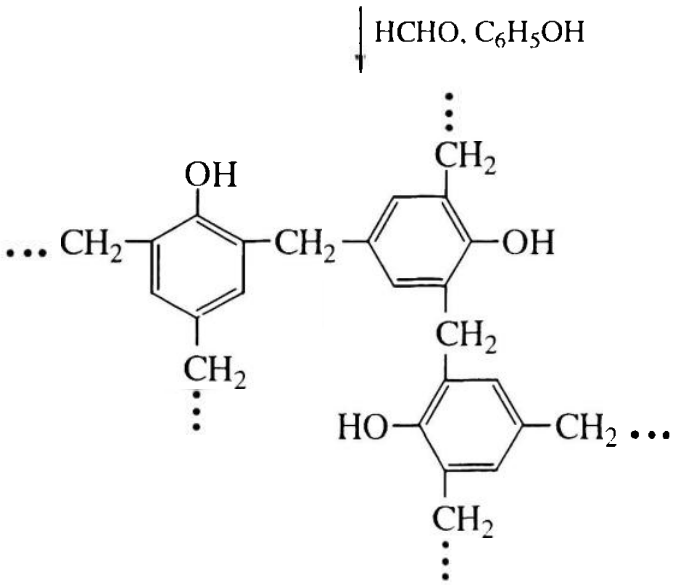
Ion salixylat

l) Phản ứng với fomanđehit

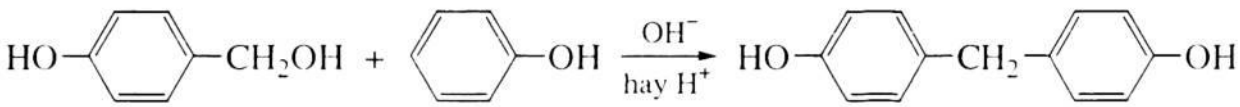
Với sự có mặt của bazơ hay axit, phenol phản ứng với fomanđehit tạo thành nhựa phenolfomanđehit, một trong những chất dẻo tổng hợp quan trọng nhất.



o-Hiđroximetylphenol



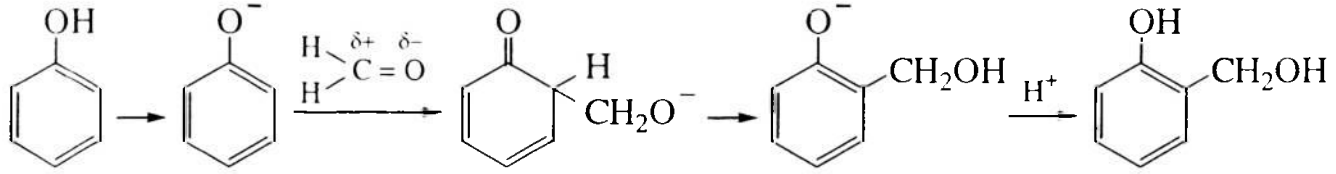
Sự tạo thành polime có thể gồm những giai đoạn sau đây : Phenol phản ứng với fomanđehit tạo thành *o*- hay *p*-hiđroximetylphenol. Các hiđroximetylphenol lại phản ứng với phân tử phenol khác hoặc ngưng tụ với nhau. Thí dụ :



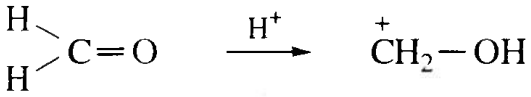
Quá trình này được tiếp tục và dẫn tới sản phẩm có khối lượng phân tử cao. Bởi vì trong mỗi phân tử phenol có ba vị trí dễ tiếp nhận phản ứng, do đó sản phẩm tạo thành có cấu trúc mạng lưới không gian ba chiều.

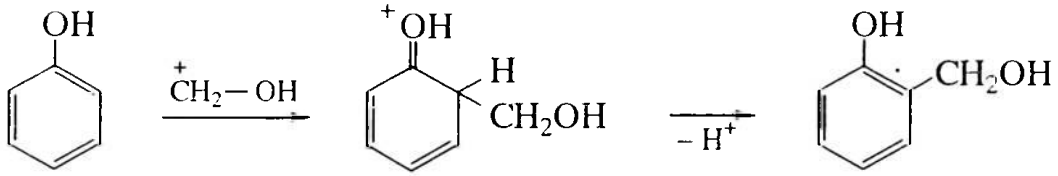
Giai đoạn đầu của phản ứng có thể được xem như là có sự thế electrophin vào vòng thơm của nguyên tử cacbon thiếu hụt electron của fomanđehit, cũng như sự cộng hợp nucleophin của vòng thơm vào nhóm cacbonyl.

Khi dùng bazơ làm xúc tác, phenol chuyển thành ion phenolat có tính nucleophin cao.



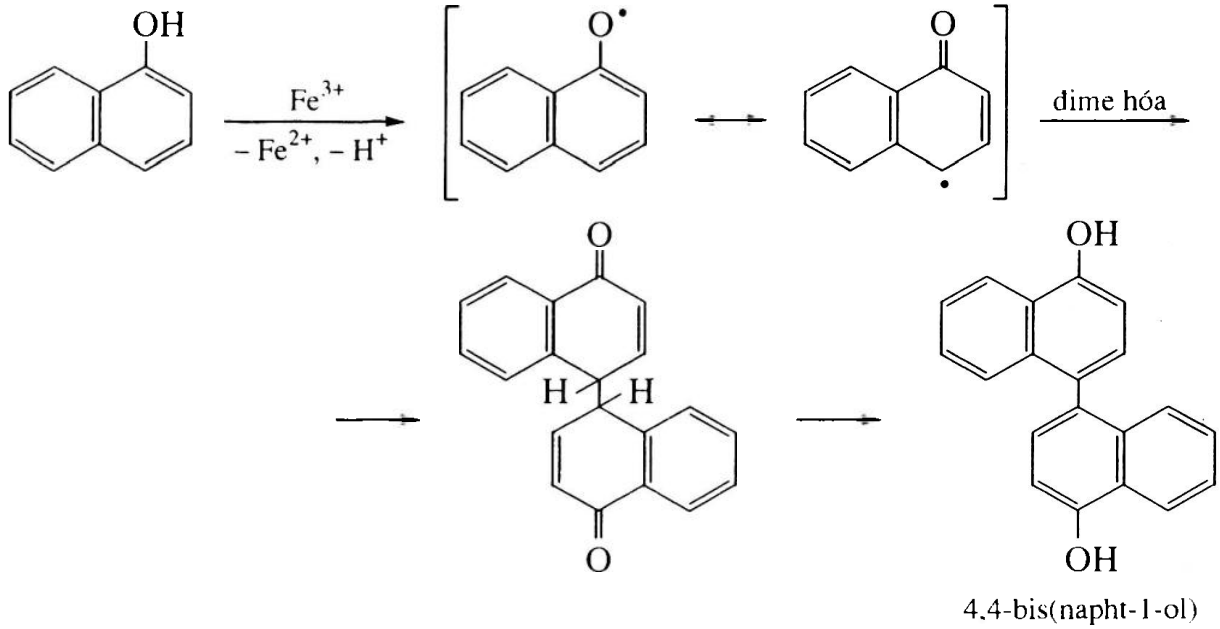
Còn khi dùng xúc tác axit thì phân tử fomanđehit được proton hóa là tác nhân electrophin tấn công vào vòng thơm.





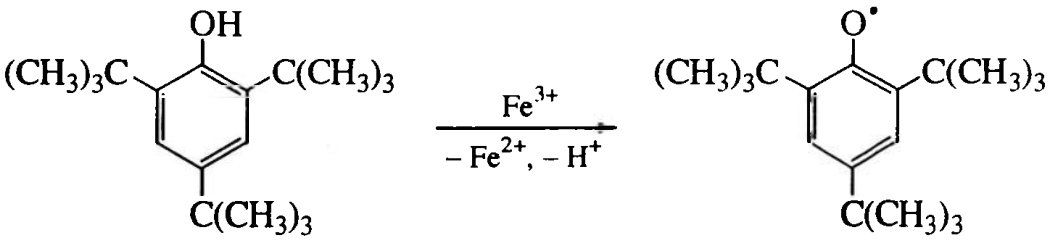
10.12.5 Phản ứng oxi hóa

Các phản ứng oxi hóa phenol thường khá phức tạp và phụ thuộc nhiều vào bản chất của các nhóm thế. Các muối có khả năng chuyển dịch electron như sắt (III) clorua hay kali hexaxianoferat (III), oxi hóa phenol đến các gốc aryloxi. Bởi vì electron tự do trong các gốc này bị giải toả nên chúng có khả năng phản ứng rất cao và dễ dàng đime hóa để tạo thành các liên kết C – C và đôi khi cả liên kết C – O, thí dụ :



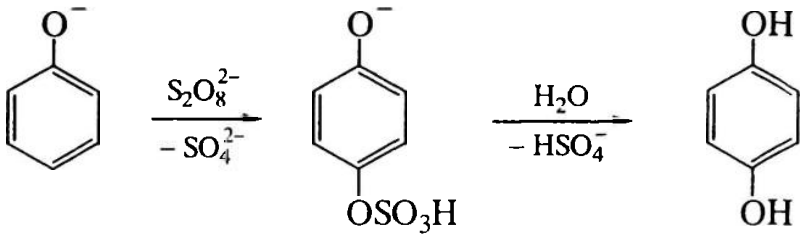
4,4-bis(napht-1-ol)

Còn trong trường hợp có sự án ngữ không gian thì phản ứng đime hóa các gốc aryloxi không xảy ra. Thí dụ, từ 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol ta sẽ nhận được gốc 2,4,6-tri-*tert*-butylphenoxi dưới dạng hợp chất kết tinh xanh thẫm, có t_{nc} 96°C :



(xanh thẫm)

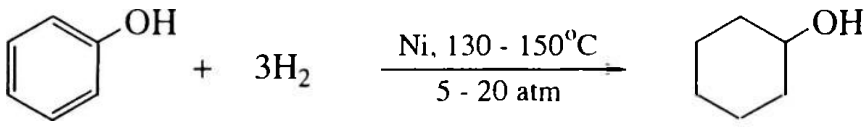
Khi oxi hóa các monophenol trong dung dịch kiềm bằng peoxiđisunfat sẽ tạo thành điphenol (phản ứng K. Elbs). Thông thường, vị trí *para* bị oxi hóa, còn khi vị trí *para* đã bị chiếm thì sản phẩm phản ứng là 1,2-đihiđroxibenzen :



Các điphenol có chứa các nhóm hiđroxi ở vị trí *ortho* và *para* có thể được oxi hóa thành quinon (x. tập 2, chương 11).

10.12.6 Phản ứng khử hoá

Phenol có thể được khử bằng hiđro phân tử với sự có mặt của chất xúc tác để tạo thành xiclohexanol, là nguyên liệu đầu sản xuất caprolactam :



Xiclohexanol

10.13 Phương pháp điều chế

10.13.1 Đi từ nhựa than đá

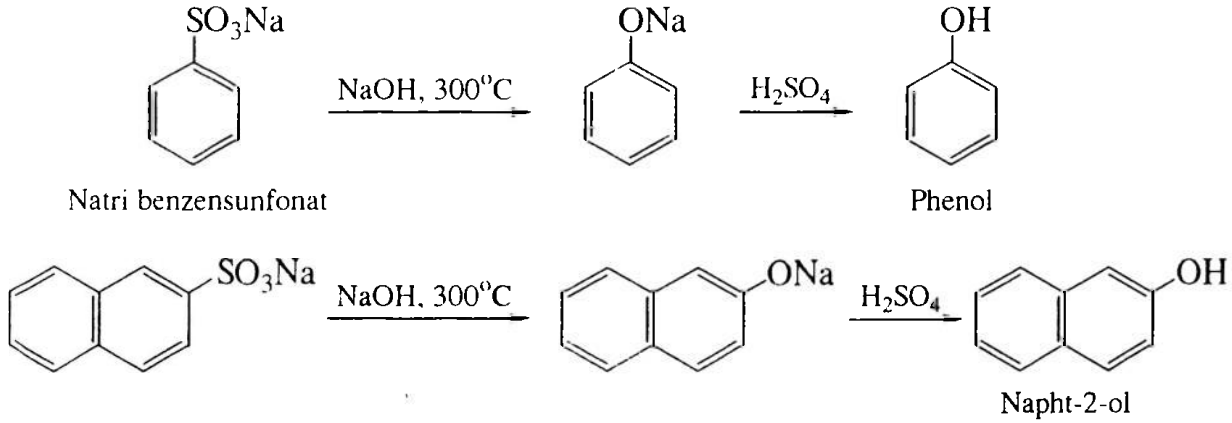
Nguồn quan trọng có chứa phenol C_6H_5OH và các đồng đẳng metyl của nó (*o*-, *m*- và *p*-cresol, $C_6H_4(CH_3)OH$; các xilenol, $C_6H_3(CH_3)_2OH$) là nhựa than đá của lò cốc. Người ta dùng dung dịch natri hiđroxit để chiết lấy các phenol. Khi dẫn cacbon đioxit vào dung dịch phenolat này, các phenol được tách ra ở dạng tự do. Do có tính axit yếu hơn nên các đồng đẳng ankyl của phenol (các crezol, các xilenol) bị tách ra trước. Phenol bị tách ra cuối cùng khỏi dung dịch phenolat và được tinh chế bằng cách chưng cất.

10.13.2 Phương pháp kiềm chảy

Phenol nhận được từ nhựa than đá chỉ chiếm tỷ lệ nhỏ, còn chủ yếu là bằng con đường tổng hợp (hơn 90%). Trong đại chiến thế giới lần thứ nhất (1914 - 1918), phenol cần cho điều chế axit picric dùng làm thuốc nổ, người ta thực hiện phản ứng đun nóng chảy các axit arensunfonic với kiềm.

$$ArSO_3Na + NaOH \xrightarrow{\text{đun nóng chảy kiềm}} Na_2SO_3 + ArONa \xrightarrow{H^+} ArOH$$

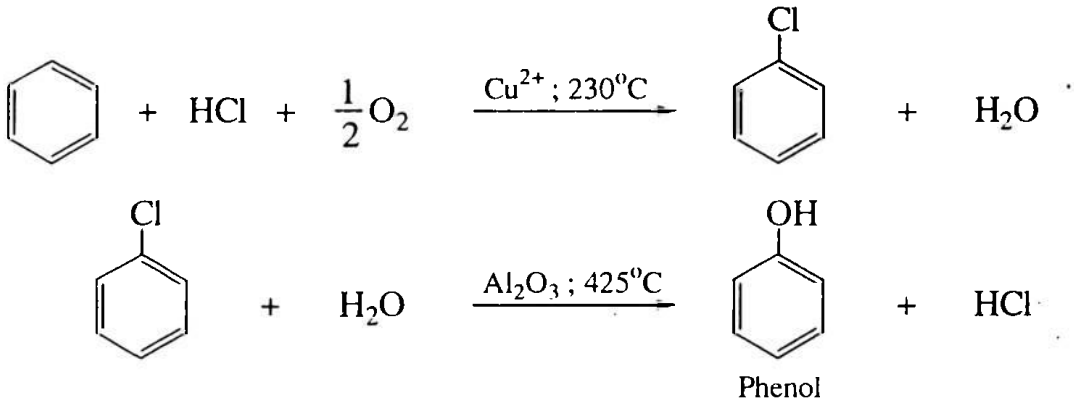
Thí dụ :



Với việc sử dụng kali hiđroxit, hiệu suất của phản ứng cao hơn, tuy vậy trong công nghiệp người ta thường dùng natri hiđroxit vì rẻ hơn.

10.13.3 Theo phương pháp Rasic (U. Raschig, 1930)

Clobenzen được thuỷ phân bằng hơi nước dưới áp suất khí quyển và ở nhiệt độ cao với sự có mặt của chất xúc tác ; clobenzen dùng cho phản ứng được điều chế bằng cách dẫn benzen, hiđro clorua và không khí ở pha khí đi qua chất xúc tác đồng clorua.

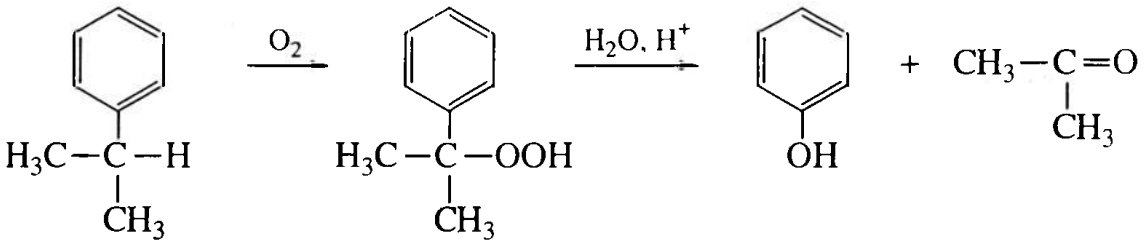


Như vậy, theo phương pháp này, clo cần cho sự clo hóa benzen được lấy từ phản ứng oxi hóa hiđro clorua với sự có mặt của chất xúc tác và trong phản ứng thuỷ phân hiđro clorua được thu lại với hiệu suất cao (97%), chỉ có oxi là tác nhân duy nhất bị tiêu hao mà thôi.

10.13.4 Phương pháp cumen

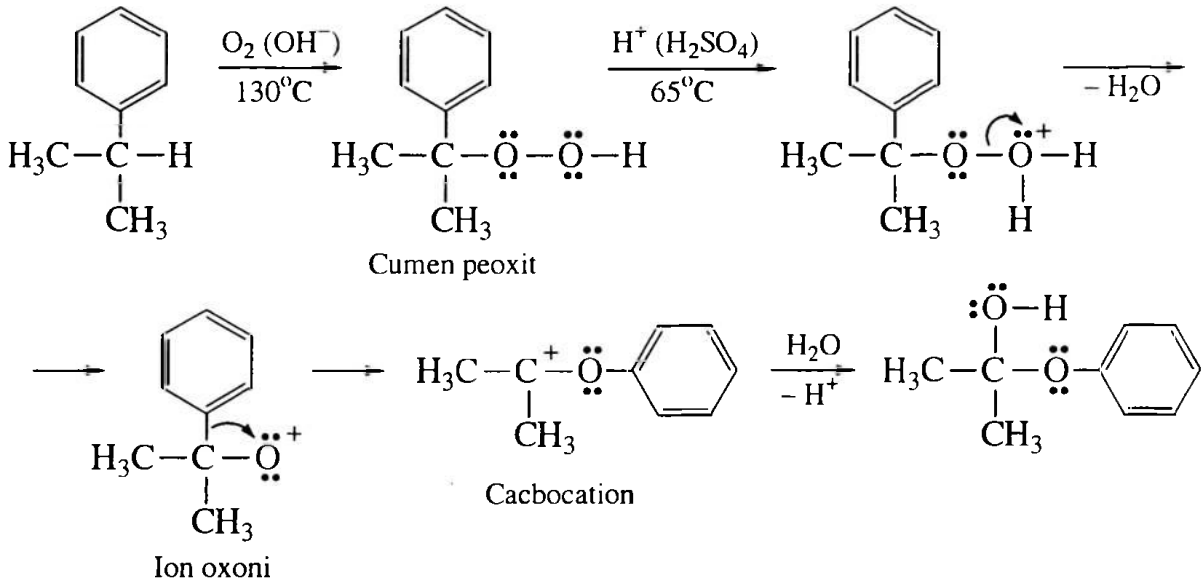
Phương pháp công nghiệp quan trọng sản xuất phenol dựa trên phản ứng oxi hóa cumen (isopropylbenzen). Khi oxi hóa bằng oxi không khí, cumen được chuyển thành

cumen peoxit ; dưới tác dụng của axit sunfuric loãng, cumen peoxit bị phân hủy thành phenol và axeton :



Cumen — Cumen peoxit — Phenol — Axeton

Về sự chuyển hóa cumen peoxit thành phenol, rõ ràng là mới đầu tạo thành ion oxoni với tám electron trên nguyên tử oxi, rồi do kết quả của sự chuyển dịch 1,2 nó được chuyển vị thành cacbocation bền vững hơn :



Cumen peoxit

Ion oxoni

Cacbocation

Axeton — Phenol

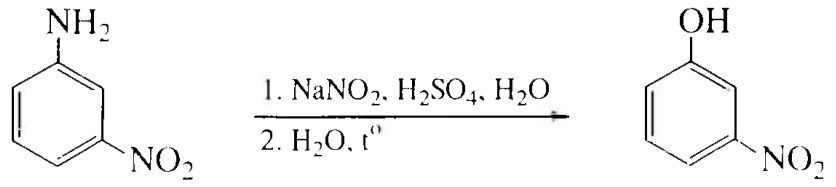
10.13.5 Một số phương pháp khác

Ngoài các phương pháp công nghiệp sản xuất phenol vừa nói đến ở trên, dưới đây dẫn ra một số phương pháp thường được dùng điều chế phenol trong phòng thí nghiệm :

a) Thủy phân muối điazoni (x. tập 2, chương13)

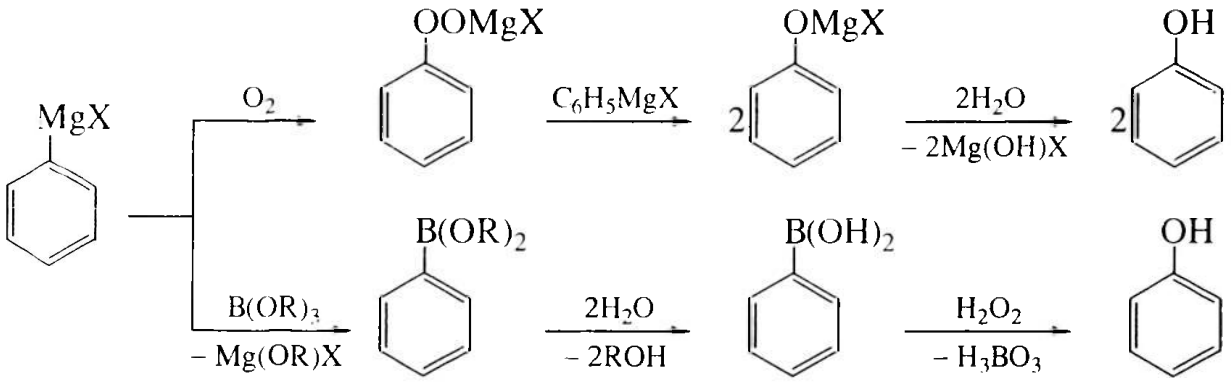
$$[Ar-N\equiv N]^+ X^- + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + H^+$$

Thí dụ :



m-Nitroanilin — *m*-Nitrophenol (81 - 86%)

b) Oxi hóa các aryl magie halogenua (x. chương 9) bằng oxi hoặc bằng tác dụng với este của axit boric, rồi oxi hóa tiếp theo nhờ hiđropeoxit, các aryl magie halogenua được chuyển thành phenol.

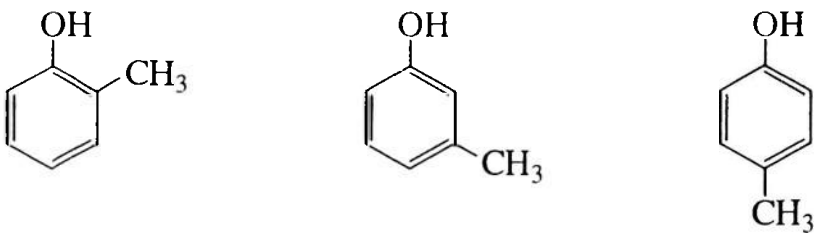


10.14 Giới thiệu các chất tiêu biểu

• **Phenol** (hiđroxibenzen), được phát hiện lần đầu tiên trong nhựa than đá (khí của lò luyện cốc) bởi Runge (1834). Phenol là những tinh thể hình kim không màu, có mùi đặc trưng. Để ngoài không khí và ánh sáng nó chuyển thành màu hồng. Phenol có t_{nc} 41°C, tan vừa phải trong nước lạnh nhưng tan tốt trong etanol và ete. Nó là nguyên liệu đầu rất quan trọng của công nghiệp hóa học. Hàng năm thế giới sản xuất khối lượng lớn phenol, năm 1995, riêng Hoa Kỳ sản xuất khoảng 1,7 triệu tấn phenol.

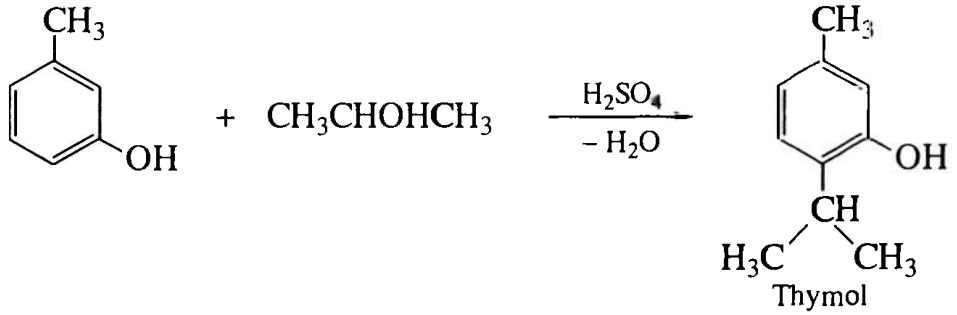
Với sắt (III) clorua, phenol cho màu tím đặc trưng. Phenol có tính tẩy uế, sát trùng, thí dụ dung dịch 5% phenol trong nước với tên gọi axit cacbolic được dùng làm chất tẩy uế. Các 2- và 4-clophenol còn có tính tẩy uế mạnh hơn. Lượng lớn phenol được dùng sản xuất chất dẻo phenol-fomanđehit. Phenol-fomanđehit dùng làm keo dán gỗ, sợi thuỷ tinh, vật liệu cách điện và nhiều ứng dụng khác nữa. Pentaclophenol được dùng trong bảo quản gỗ. Đietyl *p*-nitrophenylthiophotphat (parathion) là một chất trừ sâu bảo vệ mùa màng, **rất độc** nên hiện nay chỉ dùng hạn chế. Axit 2,4-điclophenoxiaxetic (2,4-D) là một chất trừ cỏ trong nông nghiệp.

• ***o*-Cresol, *m*-cresol và *p*-cresol**



Hỗn hợp ba đồng phân của cresol cũng có trong thành phần của nhựa than đá. Muốn có một đồng phân tinh khiết, người ta thường đi từ muối aryldiazoni được điều chế từ các toluđin tương ứng. Tương tự phenol, các cresol cũng có tính tẩy uế, sát trùng. Dung dịch cresol trong nước xà phòng được dùng làm chất tẩy uế bán trên thị trường. Các cresol cũng được dùng làm chất bảo quản gỗ, làm chất chống oxi hóa.

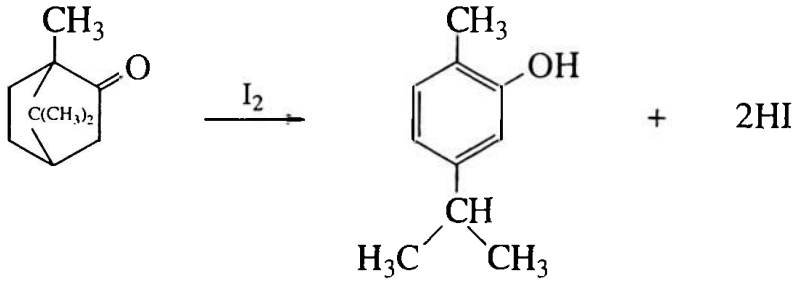
• **Thymol** (3-hiđroxi-4-isopropyltoluen), có trong cỏ xạ hương và nhiều tinh dầu khác nữa. Ta có thể tổng hợp thymol từ *m*-cresol và propan-2-ol với sự có mặt của H_2SO_4 làm chất xúc tác (phản ứng Friđen-Crap).



Thymol

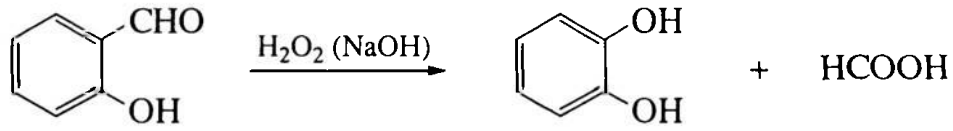
Thymol được dùng làm chất sát trùng trong thuốc đánh răng và trong nước súc miệng.

• **Cacvacrol** (2-hiđroxi-4-isopropyltoluen), cũng có trong thành phần một số tinh dầu. Nó được tạo thành khi đehiđro hóa campho dưới tác dụng của iod.



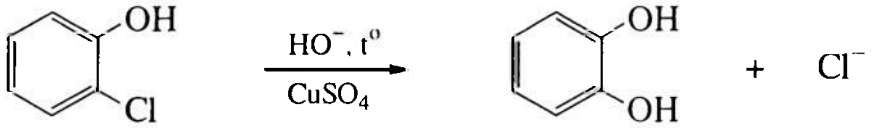
Campho Cacvacrol

• **Catechol** (1,2-đihiđroxibenzen, còn gọi pirocatechin) là một điphenol, cũng chứa một lượng tương đối lớn trong nhựa than đá và có thể tách ra ở quy mô công nghiệp. Catechol cũng được tổng hợp từ anđehit salixylic với hiđro peoxit và natri hiđroxit.

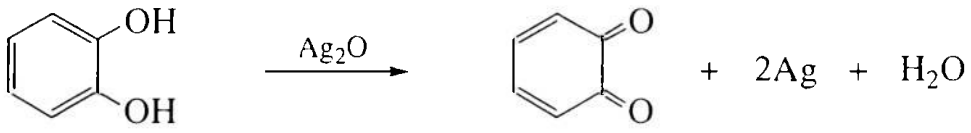


Anđehit salixylic Catechol

hoặc bằng cách cho 2-clophenol (hay 1,2-điclobenzen) tác dụng với dung dịch NaOH 20% trong nước với sự có mặt của đồng (II) sunfat.



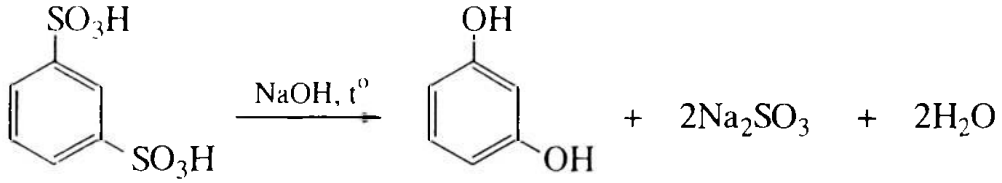
Catechol là chất rắn kết tinh, tan tốt trong nước. Với sắt (III) clorua nó cho màu xanh ngọc bích và khi thêm natri cacbonat sẽ chuyển sang màu đỏ. Catechol là một chất khử rất tốt. Bạc oxit trong ete có thể oxi hóa nó đến 1,2-benzoquinon (*o*-benzoquinon).



1,2-Benzoquinon

Catechol được dùng làm chất hiện hình trong phim ảnh.

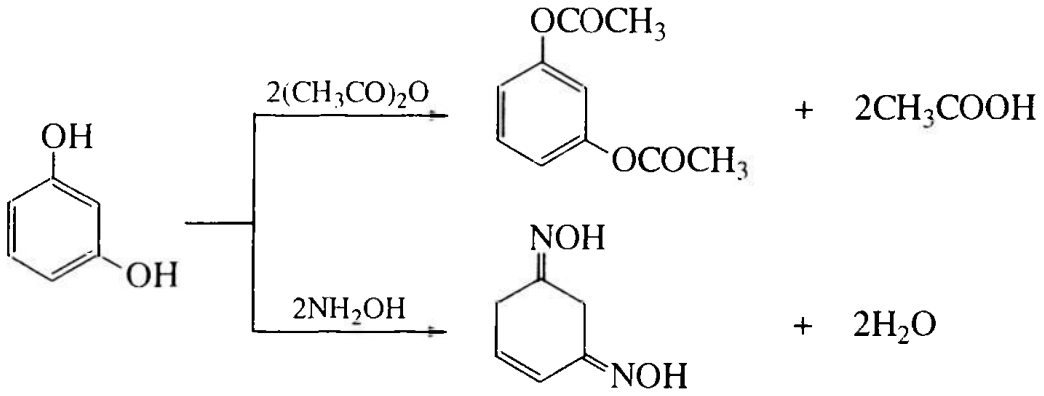
• **Rezocxinol** (1,3-đihiđroxibenzen), được điều chế bằng cách đun nóng chảy kiềm axit benzen-1,3-đisunfonic.



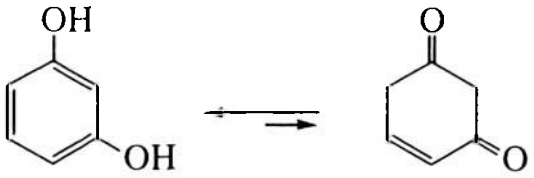
Với Fe (III) clorua, rezocxinol cho màu tím, nó có tính khử yếu, mặt khác khi hiđro hóa có xúc tác hay khử bằng hỗn hống natri, nó dễ dàng chuyển thành xiclohexan-1,3-đion.

Xiclohexan-1,3-đion

Khi tương tác với anhiđrit axetic, rezocxinol cho điaxetat, còn khi phản ứng với hiđroxylamin cho đioxim của xiclohex-4-en-1,3-đion.

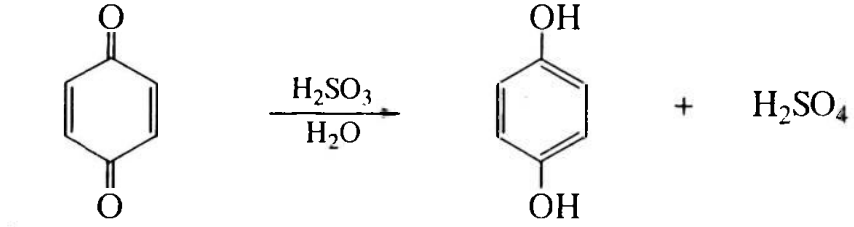


Phản ứng nêu trên cho thấy có sự tồn tại tautome xeto-enol



Xiclohex-4-en-1,3-đion

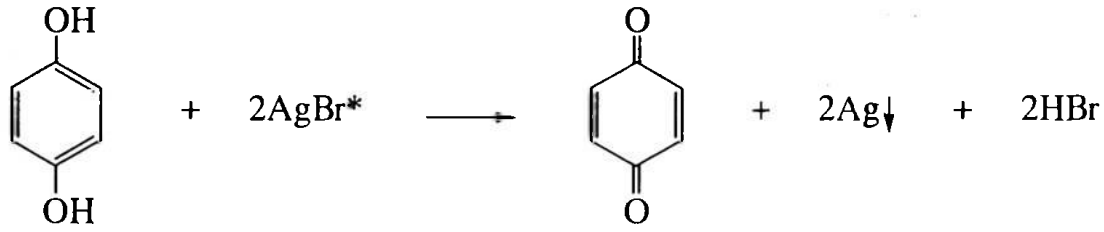
• **Hiđroquinon** (1,4-đihiđroxibenzen), thường được điều chế bằng cách khử 1,4-benzoquinon (*p*-benzoquinon) nhờ axit sunfurơ hay sắt.



1,4-Benzoquinon Hiđroquinon

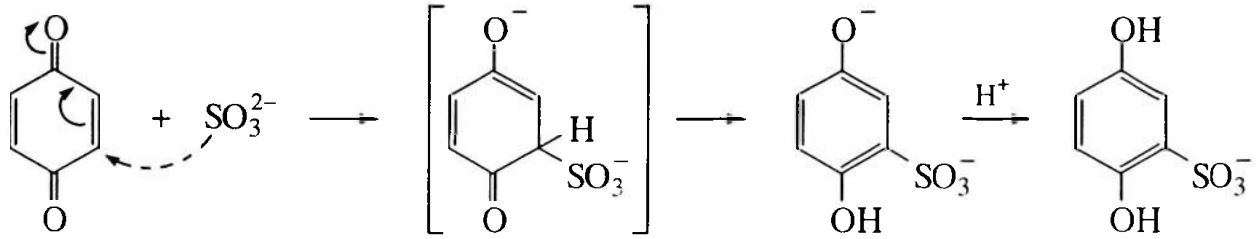
Do có các nhóm hiđroxi ở vị trí 1,4 nên hiđroquinon dễ bị oxi hóa thành 1,4-benzoquinon. Ngay cả những chất oxi hóa rất yếu như bạc bromua (AgBr) cũng có thể

oxi hóa hiđroquinon. Dựa vào phản ứng này, người ta sử dụng hệ thống oxi hóa khử hiđroquinon-quinon trong kĩ thuật chụp ảnh đen - trắng. Khi phim ảnh có tráng lớp nhũ tương bạc bromua được dọi bởi ánh sáng xanh (hoặc ánh sáng khả kiến, nếu lớp phim ảnh có chứa các chất cảm quang thích hợp) thì một số hạt bạc bromua (AgBr*) được hoạt hóa. Nếu nhũ tương này tiếp xúc với một thuốc hiện, có thể là một dung dịch kiềm của hiđroquinon và natri sunfit trong nước, thì các hạt bạc bromua đã được hoạt hóa sẽ bị khử thành bạc kim loại nhanh hơn bạc bromua bình thường.

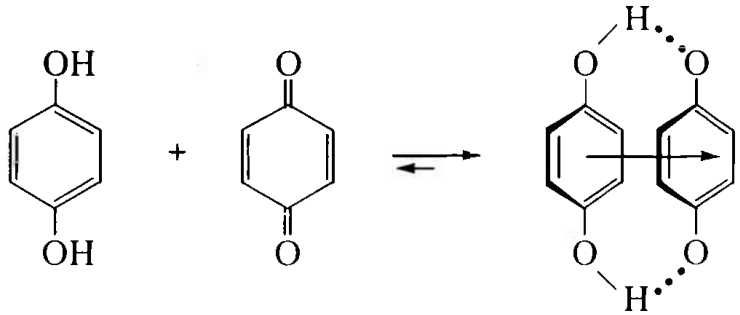


Nếu ta dùng natri thiosunfat để loại phần bạc bromua không bị khử đi ("lưu hình") thì còn lại các hạt bạc mịn phân tán trên phim tạo thành một "tấm ảnh trái" (âm ảnh).

Natri sunfit có tác dụng bảo quản thuốc hiện, đồng thời còn có tác dụng chuyển quinon trong quá trình hiện thành axit hiđroquinonsunfonic và axit sunfonic này cũng có tác dụng khử bạc bromua.

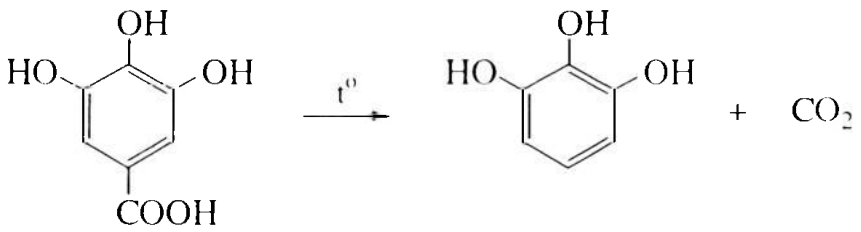


Hiđroquinon kết hợp với quinon thành hợp chất phân tử quinhiđron.



Hiđroquinon Quinon Quinhiđron

• **Pirogalol** (1,2,3-trihiđroxibenzen), tạo thành do đecacboxyl hóa axit galic (Scheele, 1786).

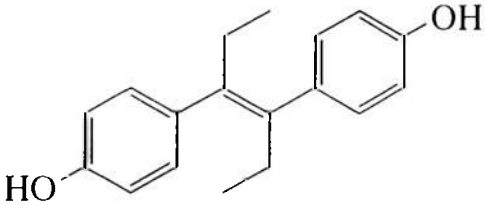


Axit galic Pirogalol

Pirogalol là chất rắn, có t_{nc} 133°C, cho màu đỏ với sắt (III) clorua. Nó là chất khử mạnh nên cũng được dùng làm thuốc hiện, pirogalol hấp thụ rất nhanh oxi phân tử và do đó được dùng trong phân tích khí để định lượng oxi.

• **Phlorogluxinol** (1,3,5-trihiđroxibenzen), tồn tại dưới dạng glucozit floriđin có trong vỏ cây táo và cây mận. Với sắt (III) clorua, triphenol này cho màu lam tím. Bởi vì với lignin và với axit clohiđric, phlorogluxinol cho màu đỏ, do đó phản ứng này được dùng để nhận biết lignin trong giấy. Tương tự rezocxinol, phlorogluxinol phản ứng với anhiđrit axetic cho triaxetat, còn với hiđroxylamin cho trioxim của dạng xeton.

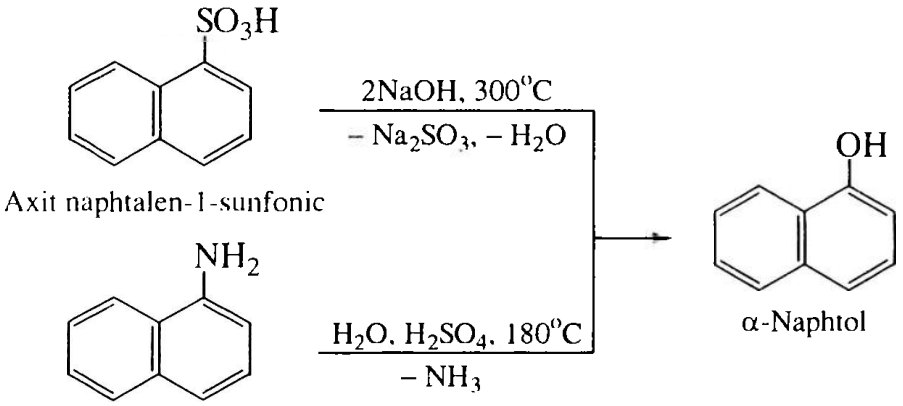
• **Stinbestrol** [(*E*)-3,4-bis (4'-hiđroxiphenyl) hex-3-en] là chất tổng hợp có t_{nc} 171°C, thuộc loại chất nội tiết sinh dục nữ tính tương tự estron, nhưng mạnh hơn estron nhiều lần.



Stinbestron

• **Các naphtol** [napht-1-ol (α-naphtol) và napht-2-ol (β-naphtol)].

* **α-Naphtol** có trong nhựa than đá, nó thường được điều chế bằng cách đun nóng chảy kiềm axit naphtalen-1-sunfonic hoặc bằng cách chế hóa α-naphtylamin với H_2SO_4 loãng :

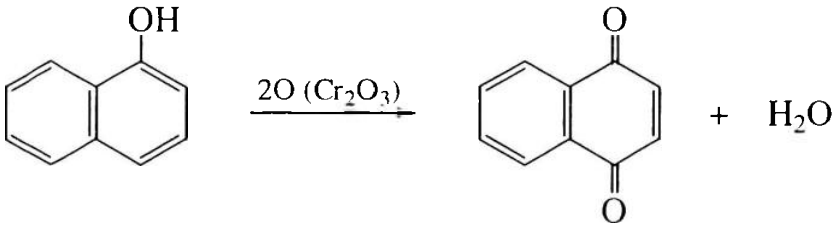


Axit naphtalen-1-sunfonic

α-Naphtol

α-Naphtylamin

α-Naphtol là chất kết tinh hình kim, t_{nc} 94°C ; nó có tính khử, với sắt (III) clorua cho kết tủa xanh tím của 4,4'-bis(napht-1-ol). Khi tương tác với crom (VI) oxit, α-naphtol bị oxi hóa đến 1,4-naphtoquinon :



1,4-Naphtoquinon

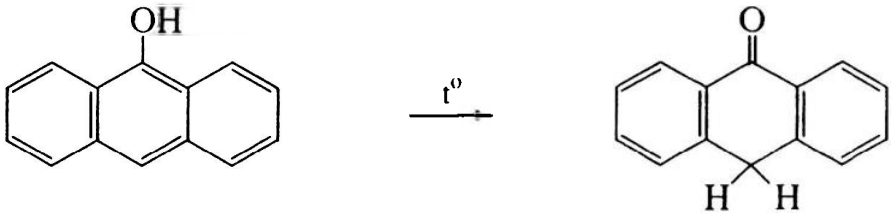
α-Naphtol tiếp nhận phản ứng thế electrophin ở vị trí số 4.

* **β-Naphtol**, cũng nhận được bằng cách đun nóng chảy kiềm axit naphtalen-2-sunfonic. Nó là chất kết tinh hình thoi, t_{nc} 123°C. β-Naphtol có khả năng phản ứng mạnh hơn α-naphtol, với sắt (III) clorua nó bị oxi hóa đến 1,1'-bis(napht-2-ol).

Các naphtol và dẫn xuất của nó có vai trò quan trọng trong tổng hợp toàn phần các steroit.

• **Các antranol**

* **Antran-1-ol** và **antran-2-ol** được tạo thành khi đun nóng chảy kiềm các axit antraxensunfonic tương ứng. Quan trọng hơn cả là 9-hiđroxiantraxen, còn gọi là antranol. Antranol là hợp chất màu vàng ; khi đun nóng nhanh, nó chuyển thành antron (10-oxo-9,9-đihiđroantraxen).



Antranol Antron

Dạng xeto của antron hòa tan khi đun nóng trong kiềm (antranolat kiềm), còn khi oxi hóa tiếp theo sẽ tách ra dạng enol (antranol). Bởi vì trong trường hợp này nguyên tử hiđro di chuyển qua vòng, hiện tượng này được gọi là "*tautome qua nhân*".

C. CÁC DẪN XUẤT Ở NHÓM CHỨC CỦA ANCOL VÀ PHENOL

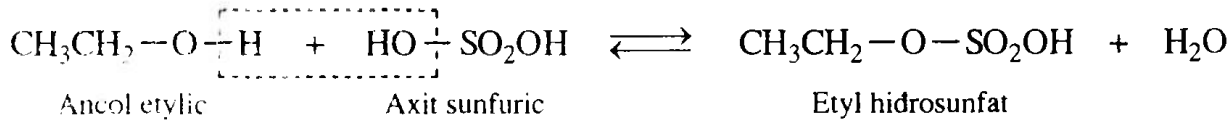
10.15 Este của axit vô cơ

Các ancol và phenol phản ứng với axit, tách đi một phân tử nước và chuyển thành este. Ngoài các este của axit hữu cơ và của các hiđro halogenua được đề cập riêng, nhiều axit vô cơ khác như axit sunfuric, axit nitric, axit nitrơ, axit photphoric, v.v... cũng tạo được este. Bảng 10.9 dẫn ra hằng số vật lí của các este vô cơ quan trọng nhất.

Bảng 10.9 Hằng số vật lí của một số este của axit vô cơ

Hợp chất	t_{nc}, °C	t_s, °C/760 mmHg	d_4^{20}	n_D^{20}
Đimetyl sunfat	– 31,8	188,0	1,332	
Đietyl sunfat	– 24,5	208,0	$1,184^{15°}$	$1,4010^{18°}$
Metyl nitrit	– 17,0	– 12,0	$0,991^{15°}$	
Etyl nitrit		17,0	$0,900^{15,5°}$	
n-Amyl nitrit		104,0	0,853	1,3851
Isoamyl nitrit		99,0	0,872	$1,3871^{20,7°}$
Metyl nitrat		65,0	1,206	
Etyl nitrat	– 102,0	88,7	1,105	$1,3848^{21,5°}$
Trietyl photphat		216,0	$1,069^{25°}$	$1,4062^{10°}$
Triphenyl photphat	49,0	$245,0^{11tor}$		

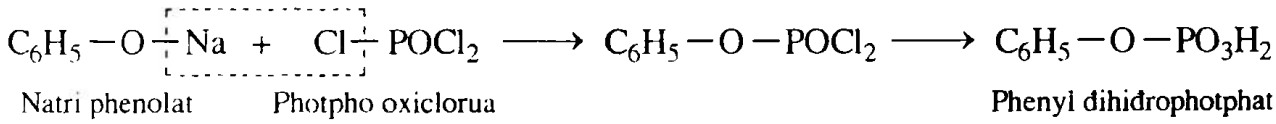
Người ta thường điều chế các este của axit vô cơ bằng cách cho ancol hoặc phenol tác dụng với axit vô cơ :



$$CH_3CH_2-O-H + HO-SO_2OH \rightleftarrows CH_3CH_2-O-SO_2OH + H_2O$$

Ancol etylic — Axit sunfuric — Etyl hiđrosunfat

hoặc cho muối của chúng tác dụng với clorua axit :

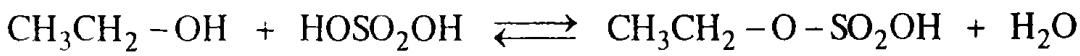


$$C_6H_5-O-Na + Cl-POCl_2 \longrightarrow C_6H_5-O-POCl_2 \longrightarrow C_6H_5-O-PO_3H_2$$

Natri phenolat — Photpho oxiclorua — Phenyl đihiđrophotphat

a) Este sunfuric

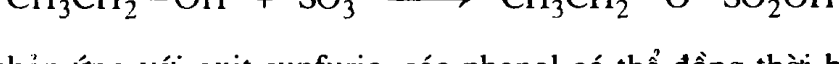
Người ta phân biệt este axit và este trung tính của axit sunfuric. Khi một phân tử ancol hoặc phenol tác dụng với axit sunfuric thì sinh ra este axit (monoeste). Thí dụ :



$$CH_3CH_2-OH + HOSO_2OH \rightleftarrows CH_3CH_2-O-SO_2OH + H_2O$$

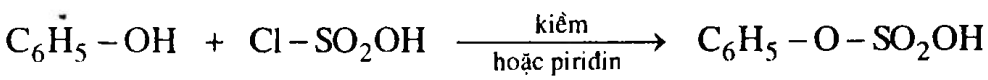
Etyl hiđrosunfat
hay axit etylsunfuric

Axit etylsunfuric tinh khiết được điều chế từ etanol và lưu huỳnh trioxit ở 0°C



$$CH_3CH_2-OH + SO_3 \longrightarrow CH_3CH_2-O-SO_2OH$$

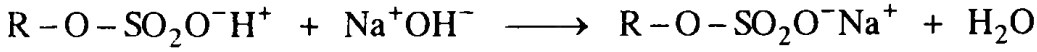
Khi phản ứng với axit sunfuric, các phenol có thể đồng thời bị sunfo hóa ở nhân, vì vậy để điều chế este của phenol, người ta thường sử dụng axit closunfonic.



$$C_6H_5-OH + Cl-SO_2OH \xrightarrow[\text{hoặc piriđin}]{\text{kiềm}} C_6H_5-O-SO_2OH$$

Phenyl hiđrosunfat

Do còn một hiđro của axit sunfuric, các este axit có thể tạo muối :



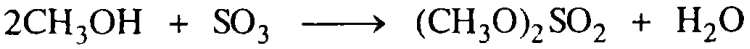
$$R-O-SO_2O^-H^+ + Na^+OH^- \longrightarrow R-O-SO_2O^-Na^+ + H_2O$$

Trái với bari sunfat, muối bari của axit etylsunfuric tan trong nước.

Các phenyl hiđrosunfat có vai trò quan trọng trong cơ thể người. Nhờ chuyển về thành muối kiềm của các monoeste này mà vô số phenol không tan trong nước, thí dụ các chất nội tiết sinh dục loại estrogen, có thể chuyển được về dạng hoà tan.

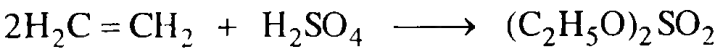
Trong số các este trung tính của axit sunfuric ta phải kể đến đimetyl sunfat và đietyl sunfat.

Đimetyl sunfat được điều chế từ axit sunfuric khói và một lượng dư metanol.



$$2CH_3OH + SO_3 \longrightarrow (CH_3O)_2SO_2 + H_2O$$

còn đietyl sunfat có thể được điều chế bằng cách dẫn một lượng dư etilen vào axit sunfuric đặc ở lạnh :

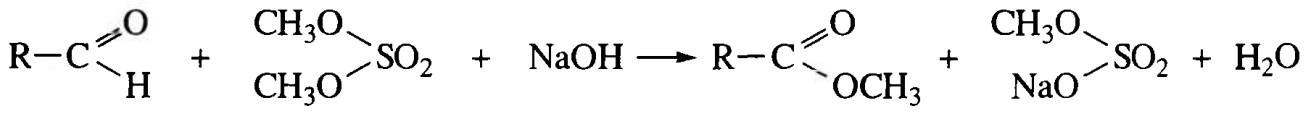


$$2H_2C=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5O)_2SO_2$$

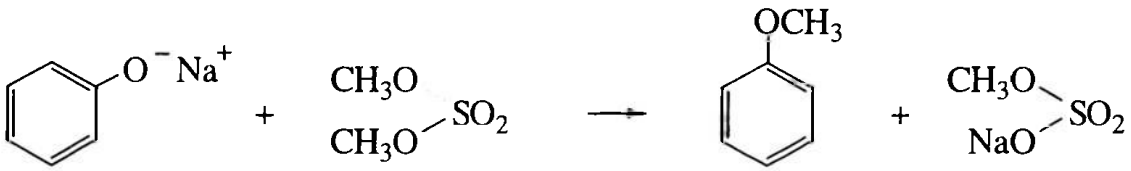
Đimetyl sunfat và đietyl sunfat có thể thấm qua da hoặc niêm mạc và gây ngộ độc.

Đimetyl sunfat và đietyl sunfat thường được dùng làm tác nhân metyl hóa hoặc etyl hóa, tức là đưa các nhóm ankyl này vào thay thế các nguyên tử hiđro của các nhóm hiđroxi (– OH), amino (– NH_2), imino ($>$NH) hoặc nhóm C – H hoạt động, v.v...

Thí dụ :



Axit cacboxylic — Đimetyl sunfat — Metyl este của axit cacboxylic



Nói chung các phản ứng này chạy trong môi trường kiềm và thông thường đimetyl sunfat chỉ cho đi một nhóm metyl.

b) Este nitric

Ancol có thể phản ứng dễ dàng với axit nitric tạo thành các este ankyl nitrat.

$$R-OH + HONO_2 \xrightarrow{H^+} R-ONO_2 + H_2O$$

Ankyl nitrat

$$CH_3OH + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3ONO_2 + H_2O$$

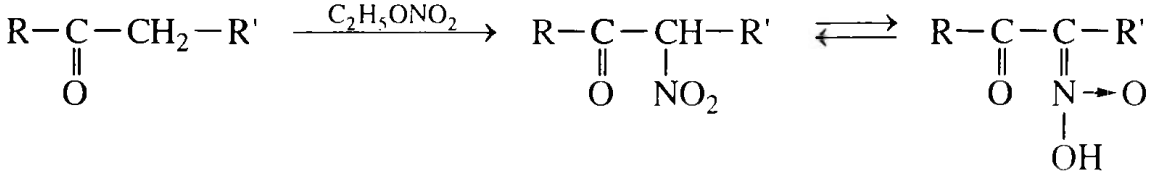
Metanol — Axit nitric — Metyl nitrat (66 – 80%)

Cùng với phản ứng este hóa, thường xảy ra phản ứng oxi hóa ancol, và axit nitrơ sinh ra trong quá trình này lại xúc tác mãnh liệt cho sự oxi hóa tiếp theo ; người ta phải loại nó đi bằng cách cho thêm ure vào.

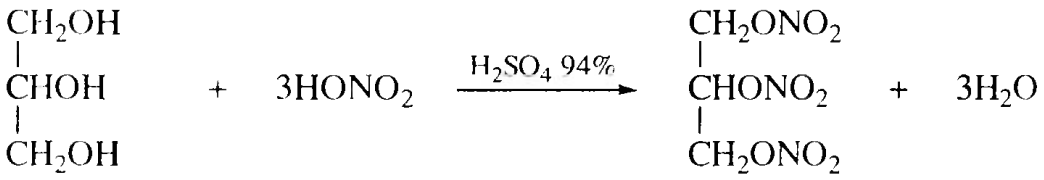
$$O=C(NH_2)_2 + 2O=N-OH \longrightarrow 3H_2O + 2N_2 + CO_2$$

Khi đun nóng tới trên nhiệt độ sôi, các ankyl nitrat thường bị nổ, vì vậy khi chưng cất chúng cần phải hết sức thận trọng.

Đôi khi người ta dùng etyl nitrat thay thế cho axit nitric làm tác nhân nitro hóa :

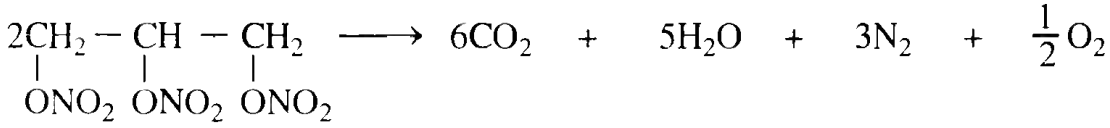


Từ glixerin và axit nitric có thể điều chế ra glixerin trinitrat, còn gọi không thật chính xác là "nitroglixerin", là một chất dầu không màu.



Glixerin trinitrat

Khi bị va chạm, glixerin trinitrat phân huỷ mãnh liệt gây ra nổ do sức ép của một lượng lớn khí hình thành một cách đột ngột.



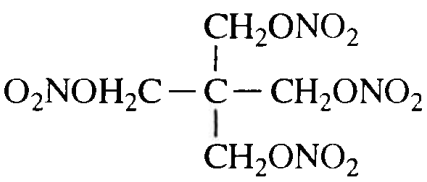
Nếu tẩm chất lỏng nitroglixerin vào một chất bột trơ ta nhận được đinamit là một sản phẩm ít mẫn cảm đối với va chạm và chỉ nổ khi có sự khơi mào của một ngòi nổ có chứa thuỷ ngân funminat hoặc chì aziđua.

Thuỷ ngân funminat

Chì aziđua

Tương tự glixerin, xenlulozơ (x. tập 2, chương 17) cũng có thể bị este hóa bởi axit nitric thành xenlulozơ trinitrat, chất này tan được trong glixerin trinitrat để tạo thành một chất keo dùng làm thuốc nổ. Chẳng hạn hỗn hợp 90% glixerin trinitrat và 8% xenlulozơ trinitrat là một loại thuốc nổ mạnh, có thể dùng làm mìn phá đá. Loại thuốc đạn cocđit hợp bởi 30% glixerin trinitrat, 65% xenlulozơ trinitrat và 5% vazơlin thô.

Pentaeritritol tetranitrat (nitropenta) cũng là một chất nổ mạnh.



Nitropenta

Nitroglixerin lần đầu tiên được điều chế bởi nhà hóa học người Ý Ascanio Sobrero (1847), nhưng nitroglixerin là một chất nổ lỏng rất kém bền. Do đó, trong nhiều năm tính chất này đã gây nguy hiểm cho sản xuất cũng như sử dụng. Sau đó nhờ có nhà hóa học Thụy Điển Anfret Noben*) mới kiểm soát được tính dễ nổ của nitroglixerin bằng cách tẩm chất lỏng này vào kizengua và nhận được đinamit là một chất nổ an toàn.

Đinamit là một hỗn hợp 75% nitroglixerin, 24,5% kizengua và 0,5% natri cacbonat. Hiện nay người ta thay thế kizengua bằng coloxilin, natri nitrat, natri cacbonat và mạt cưa. Chất nổ plastic là hỗn hợp của nitroglixerin và piroxilin, còn chất nổ không khói là hỗn hợp của nitroglixerin, piroxilin và vazơlin.

---

*) *Noben A. (Alfred Bernhard Nobel ; 1833 – 1896), nhà hóa học công nghiệp Thuỵ Điển. Ông phát minh thuốc nổ đinamit (1867), sáng lập giải thưởng mang tên ông để trao hàng năm (từ 1901) cho các công trình xuất sắc trong lĩnh vực vật lý, hóa học, sinh lý, y học, kinh tế và bảo vệ hòa bình thế giới!*

Nitroglixerin còn có nhiều ứng dụng khác nữa. Chẳng hạn, nó có tác dụng làm giãn mạch máu, do đó được dùng điều trị bệnh đau tim do co thắt (đau thắt vùng ngực). Viên thuốc có chứa dưới 1 mg nitroglixerin được đặt dưới lưỡi, do thuốc được hấp thụ nhanh làm giảm ngay lập tức chứng co thắt.

c) Este nitrơ

Este nitrơ được điều chế trực tiếp từ hợp chất hiđroxi và axit nitrơ hoặc đi từ dẫn xuất halogen và nitrit của bạc hoặc của kim loại kiềm :

$$R-OH + HONO \rightleftharpoons R-O-N=O + H_2O$$

$$R-Cl + AgONO \rightleftharpoons R-O-N=O + AgCl$$

Được ứng dụng nhiều là isoamyl nitrit, điều chế từ ancol isoamylic và axit nitrơ :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HONO} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2ONO$$

Ancol isoamylic — Isoamyl nitrit

Vì các ankyl nitrit dễ bị axit vô cơ tách lại thành ancol và axit nitrơ nên trong tổng hợp hữu cơ ta dùng chúng thay thế cho natri nitrit, nhờ đó ta có thể thực hiện được các phản ứng với axit nitrơ ở trong dung môi hữu cơ. Thí dụ :

$$R-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-R' + C_5H_{11}ONO \xrightarrow{HCl} R-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-R' + C_5H_{11}OH$$

Isoamyl nitrit

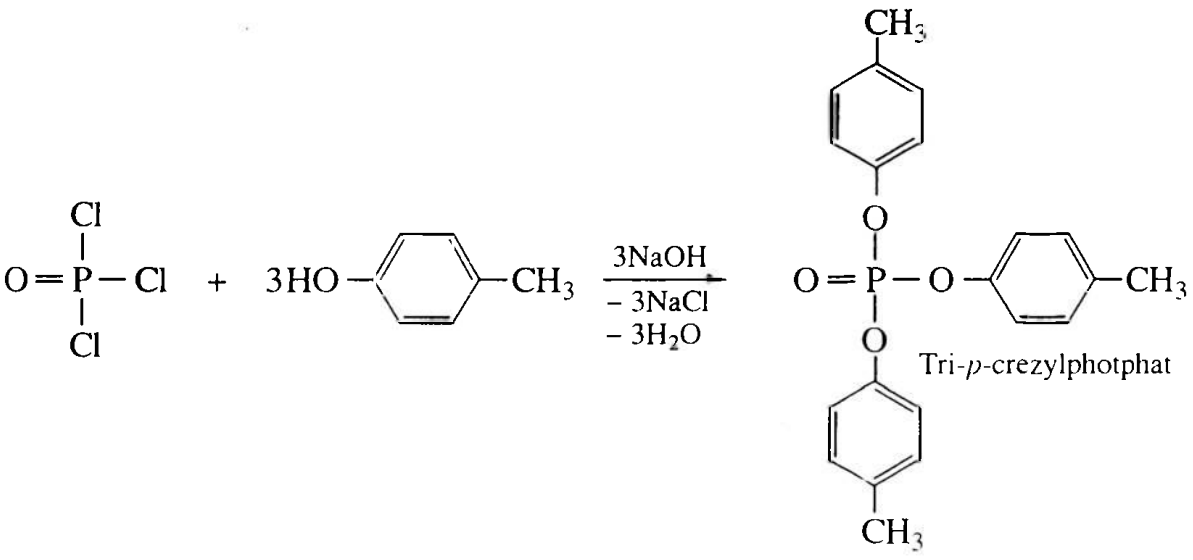
$$\updownarrow$$

$$R-\underset{\displaystyle HO-N}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-R'$$

α-Oximinoxeton

d) Este photphoric

Trietyl-, triphenyl- và tricrezyl photphat là các este photphoric trung tính quan trọng. Ta có thể điều chế tricrezyl photphat bằng cách cho crezolat tác dụng với photpho oxiclorua.



Tri-*p*-crezylphotphat

Trong số các este của axit pyrophotphoric, đáng chú ý là chất isopentenylpyrophotphat do Lynen phân lập từ enzim (1958) và là sản phẩm trung gian của các quá trình sinh tổng hợp các steroit và carotenoit từ mevalolacton.

Một số este của axit photphoric và các axit poliphotphoric, đặc biệt là chất adenozintriphotphat (ATP) đóng vai trò quan trọng đối với quá trình photphat hóa với xúc tác enzim trong cơ thể.

e) Este boric

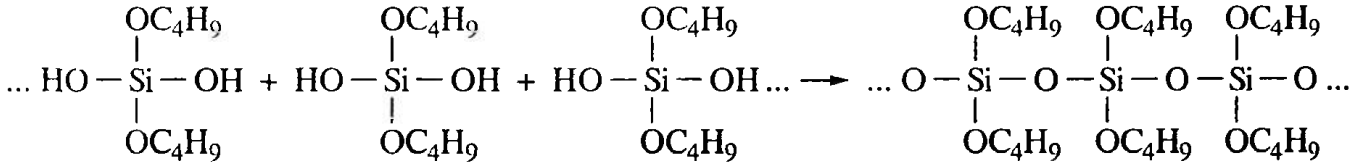
Metanol phản ứng với anhiđrit boric cho trimetyl este của axit boric. Este này dễ bay hơi và cháy với ngọn lửa màu lục đặc trưng có thể dùng để nhận biết bo :

$$B_2O_3 + 6CH_3OH \rightleftharpoons 2B(OCH_3)_3 + 3H_2O$$

Phản ứng được xúc tác bởi axit sunfuric đặc.

g) Este silixic

Nhiều este của axit orthosilixic, thí dụ đibutoxisilanđiol có vai trò quan trọng, vì chúng có thể trùng ngưng thành polime.



Loại polime có khung ... – Si – O – Si – O – ... này được gọi là silicon.

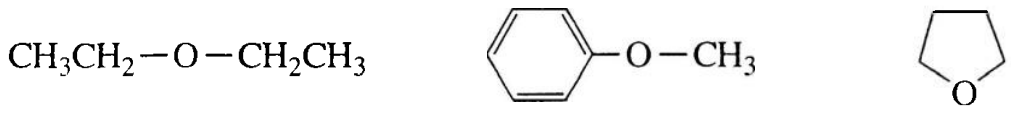
D. ETE VÀ EPOXIT

10.16 Ete

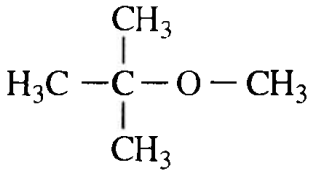
Ete là những hợp chất có công thức chung R – O – R', trong đó R và R' là nhóm ankyl hay aryl. Tương tự ancol, ete có thể được xem là các dẫn xuất của nước, tạo thành do thay thế hai hiđro của nước bằng các gốc hiđrocacbon ; còn trong ancol, chỉ một nguyên tử hiđro của nước được thay thế bởi gốc ankyl mà thôi. Khi hai nhóm R và R' giống nhau ta có **ete đối xứng**, còn khi chúng khác nhau ta có **ete không đối xứng.**

H – O – H	R – O – H	R – O – R'
nước	ancol	ete

Thí dụ các ete :



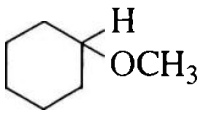
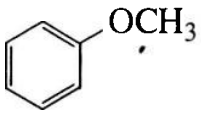
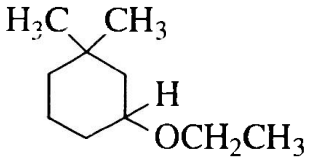
Đietyl ete (ete đối xứng)	Metyl phenyl ete (ete không đối xứng)	Tetrahiđrofuran (ete vòng đối xứng)

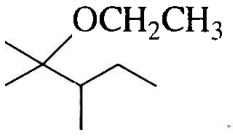
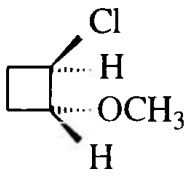
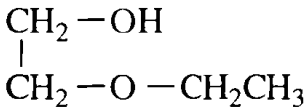


tert-Butyl metyl ete
(tên cũ : metyl *tert*-butyl ete hay MTBE)

Ete được gọi theo tên thông thường và tên IUPAC (tên ankoxiankan). Thí dụ :

	$CH_3-O-CH_2CH_3$	CH_3-O-CH_3	$ClCH_2-O-CH_3$
Tên IUPAC	Metoxietan	Metoximetan	Clometoximetan
Tên thường	Etyl metyl ete	Đimetyl ete	Clometyl metyl ete

			
Tên IUPAC	Metoxixiclohexan	Metoxibenzen	3-Etoxi-1,1-
Tên thường	Metyl xiclohexyl ete	Metyl phenyl ete (Anisol)	đimetylxiclohexan

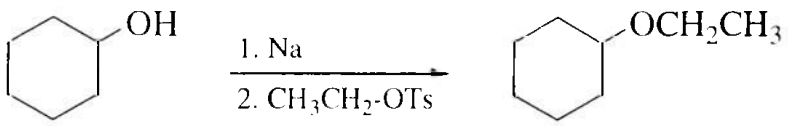
			
Tên IUPAC	2-Etoxi-2,3-đimetylpentan	*trans*-1-clo-2-metoxixiclobutan	2-Etoxietanol

10.16.1 Phương pháp điều chế

a) Tổng hợp Uyliêmxơn (Williamson)

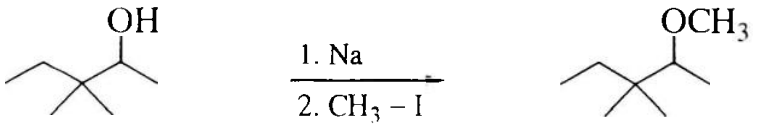
Theo phương pháp này, ete được tạo thành nhờ tác dụng của ancolat hoặc phenolat với ankyl halogenua hay tosylat (phản ứng theo cơ chế S_N2). Đây là phương pháp tổng hợp ete chắc chắn và tin cậy nhất, với dẫn xuất halogen bậc một, phản ứng cho hiệu suất cao, còn dẫn xuất halogen bậc hai thường ít được dùng và cho hiệu suất thấp.

Thí dụ :

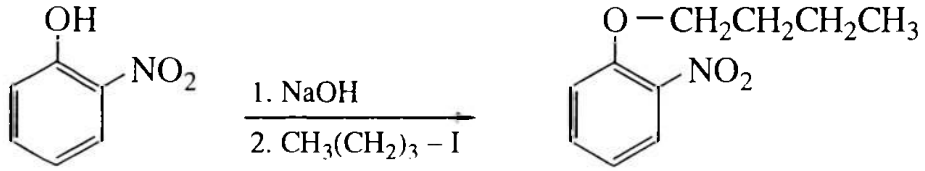


Xiclohexanol — Etoxixiclohexan (92%)

Natri isopropylat — Benzyl clorua — Benzyl isopropyl ete (84%)

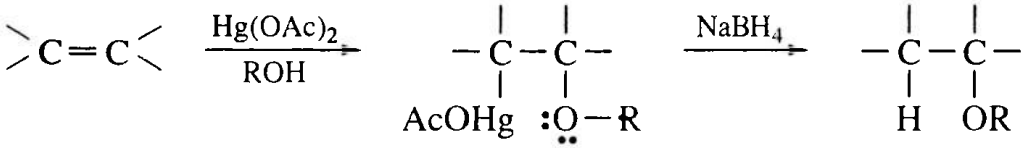


3,3-Đimetylpentan-2-ol — 2-Metoxi-3,3-dimetylpentan (90%)



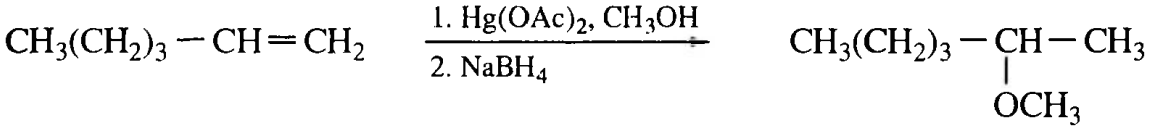
2-Nitrophenol — 2-Butoxinitrobenzen (80%)

b) Tổng hợp ete bằng phản ứng ankoximecuri-đemecuri hóa anken



Ete mecuri hóa

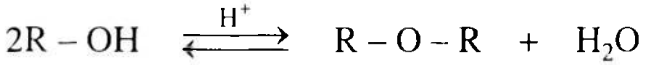
Thí dụ :



Hex-1-en — 2-Metoxihexan (80%) (Sản phẩm Maccopnhicop)

c) Tổng hợp ete bằng cách đehiđrat hóa hai phân tử ancol (phương pháp công nghiệp)

Phương pháp tương đối rẻ thường được dùng tổng hợp các ete đối xứng là đehiđrat hóa ancol với sự có mặt của chất xúc tác axit. Ở đây có sự cạnh tranh giữa phản ứng đehiđrat hóa một phân tử ancol (tạo thành anken) và đehiđrat hóa hai phân tử ancol : với ancol có nhóm ankyl bậc một không bị án ngữ không gian và phản ứng tiến hành ở nhiệt độ thấp, sản phẩm tạo thành chủ yếu là ete. Nếu ancol cồng kềnh hay nhiệt độ phản ứng quá cao, phản ứng tách được ưu tiên và ete chỉ tạo thành với lượng rất nhỏ.



Thí dụ :

$$2CH_3CH_2-OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

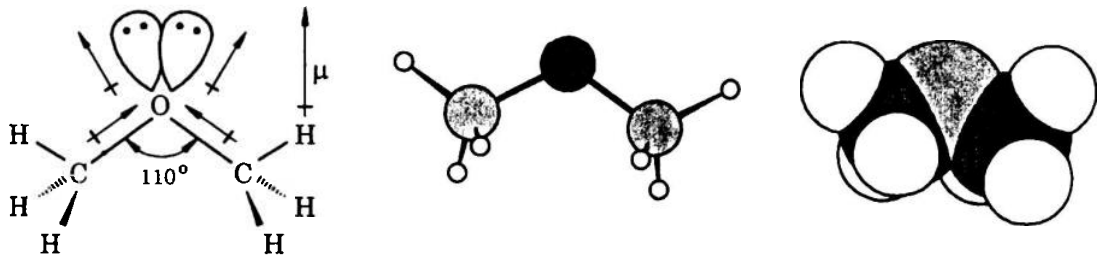
Etanol — Đietyl ete (88%)

Đây là phương pháp công nghiệp, được dùng để sản xuất hàng triệu tấn đietyl ete mỗi năm.

d) Phản ứng của ancol và phenol với điazometan (x. tập 2, chương 13)

10.16.2 Tính chất vật lý

Tương tự nước, các ete có nguyên tử oxi lai hóa sp^3 tạo góc gần với góc liên kết tứ diện. Hình 10.9 dẫn ra cấu trúc của đimetyl ete với góc liên kết tứ diện 110°.



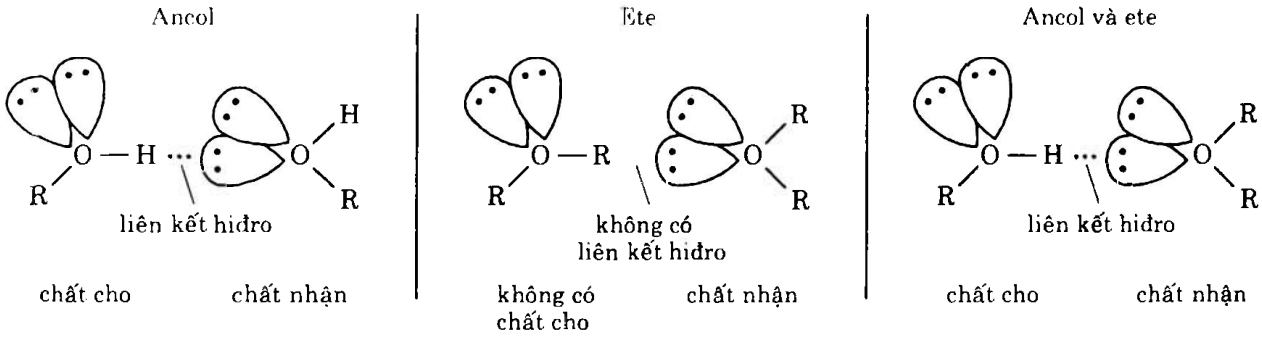
Hình 10.9 Công thức cấu trúc của đimetyl ete

Mặc dầu các ete không có nhóm hiđroxyl phân cực của ancol, chúng vẫn là các hợp chất phân cực mạnh. Bảng 10.10 đưa ra sự so sánh các momen lưỡng cực của đimetyl ete, đietyl ete và tetrahiđrofuran (THF) với ankan và ancol có khối lượng phân tử tương đương. Ete và THF là dung môi phân cực mạnh mà không có mặt của nhóm hiđroxyl hoạt động. Bảng 10.10 cũng cho thấy nhiệt độ sôi của đimetyl ete và đietyl ete thấp hơn gần 100°C so với các ancol có khối lượng phân tử tương đương.

Bảng 10.10 So sánh nhiệt độ sôi của ete, ankan và ancol có khối lượng phân tử tương đương

Hợp chất	Công thức	M	t_s, °C	Momen lưỡng cực (D)
Nước	H_2O	18	100	1,9
Etanol	CH_3CH_2OH	46	78	1,7
Đimetyl ete	CH_3OCH_3	46	– 25	1,3
Propan	$CH_3CH_2CH_3$	44	– 42	0,1
n-Butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	118	1,7
Tetrahiđrofuran		72	66	1,6
Đietyl ete	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	74	35	1,2
Pentan	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	36	0,1

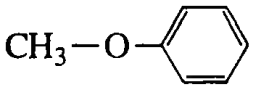
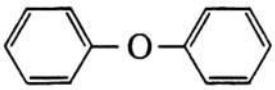
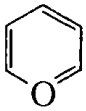
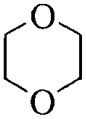
Nguyên nhân là do giữa các phân tử ete không có liên kết hiđro như ở ancol (x. hình 10.10).



Hình 10.10 Sự tạo thành liên kết hiđro

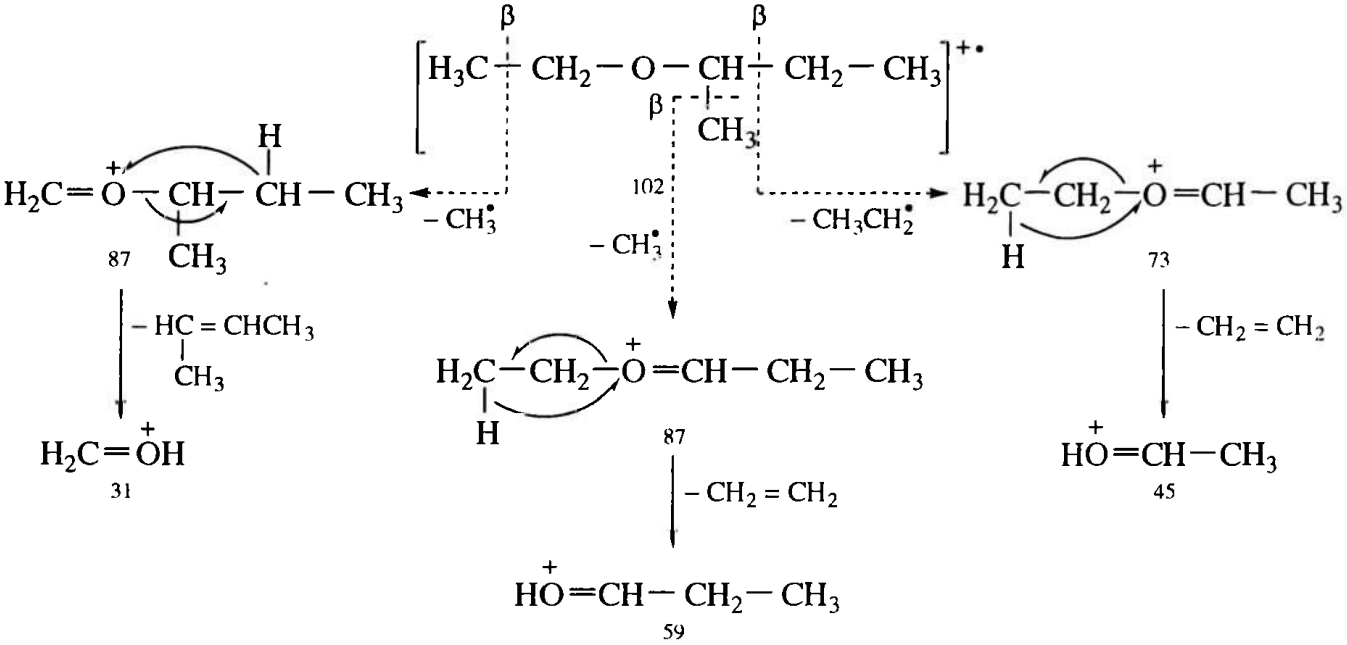
Các ete là dung môi tốt cho nhiều phản ứng hữu cơ. Chúng hòa tan một số lớn các chất phân cực và không phân cực. Bảng 10.11 dẫn ra tính chất vật lý của một số ete.

Bảng 10.11 Tính chất vật lý của một số ete

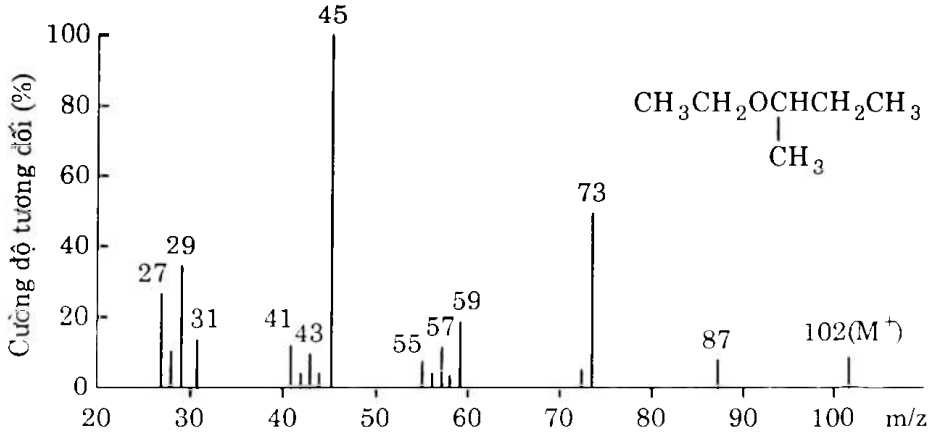
Hợp chất	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	D
Đimetyl ete	CH_3OCH_3	– 140	– 25	0,66
Etyl metyl ete	$CH_3CH_2OCH_3$		8	0,72
Đietyl ete	$CH_3CH_2O\ CH_2CH_3$	– 116	35	0,71
Đi-*n*-propyl ete	$CH_3CH_2CH_2O\ CH_2CH_2CH_3$	– 122	91	0,74
Điisopropyl ete	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	– 86	68	0,74
1,2-Đimetoxietan	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	– 58	83	0,86
Metyl phenyl ete (Anisol)		– 37	154	0,90
Điphenyl ete		27	259	1,07
Furan		– 86	32	0,94
Tetrahiđrofuran (THF)		– 108	65	0,89
Piran			80	
1,4-Đioxan		11	101	1,03

Tính chất phổ của ete

Phổ khối lượng. Phương pháp này được sử dụng rất rộng rãi để nhận biết và xác định cấu trúc các ete. Các điankyl ete cho pic ion phân tử cường độ nhỏ và chỉ gặp ở dãy ete phân tử nhỏ, cường độ pic này giảm khi tăng độ dài và độ phân nhánh của những gốc ankyl. Những pic đặc trưng trong phổ khối lượng của điankyl ete là do hai kiểu phân mảnh chủ yếu của chúng. Tương tự như ở ancol, một trong hai kiểu đó đều gồm hai quá trình liên tiếp, được bắt đầu bằng sự đứt gãy liên kết β trong ion M^+ kèm theo sự tách các gốc ankyl và hình thành các ion oxoni. Thí dụ khi phân rã ion M^+ của *sec*-butyl etyl ete mạnh hơn những kiểu khác sẽ cho pic ion oxoni với m/z 73 (hình 10.11), ion này được hình thành do loại gốc lớn nhất ($C_2H_5^{\bullet}$) ra khỏi nguyên tử cacbon thứ hai. Ion với m/z 87 được hình thành là do loại đi gốc metyl khỏi nguyên tử cacbon α (trị số m/z ở dưới ion).

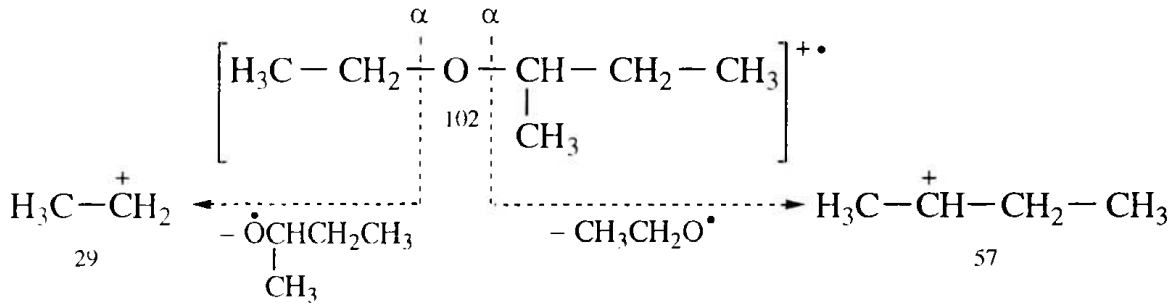


Tiếp theo là giải thích sự phân mảnh các ion oxoni, trong đó các gốc ankyl có ít nhất là hai nguyên tử cacbon. Sự phân mảnh bao gồm việc di chuyển các nguyên tử hidro từ những nguyên tử cacbon β tới trung tâm cation thông qua trạng thái chuyển tiếp để loại anken nhờ đó phá vỡ liên kết C – O. Như vậy kết quả phân rã ở hai giai đoạn thứ nhất là tạo ra dãy các ion của ancol với các m/z 31, 45, 59, 73, 87.



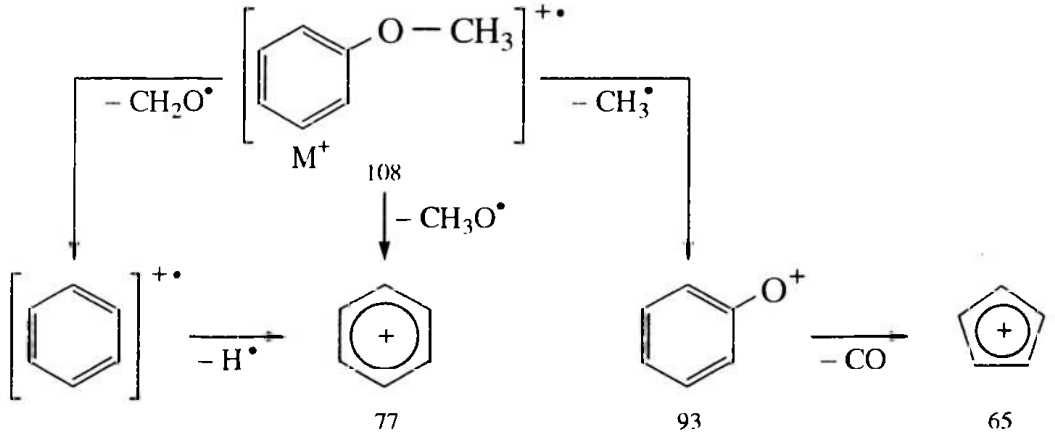
Hình 10.11 Phổ khối lượng của *sec*-butyl etyl ete

Kiểu phân mảnh thứ hai có liên quan tới sự đứt gãy của liên kết C – O trong ion M^+ (đứt gãy α). Theo kiểu phân rã này các gốc ankoxyl bị loại đi, điện tích được định vị ở các mảnh hiđrocacbon để tạo ra các ion ankyl.



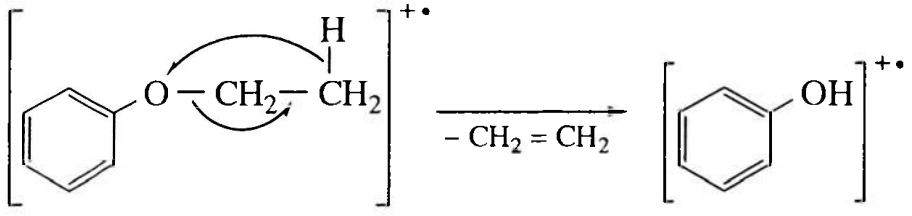
Phổ khối lượng của các điankyl ete với những gốc có mạch cacbon dài được phân mảnh theo kiểu hiđrocacbon.

Các ankyl aryl ete được đặc trưng bằng những ion phân tử đủ bền vững. Những pic cường độ lớn trong phổ khối lượng của anizol được tạo ra khi phân rã ion M^+ (m/z 108) theo hai hướng cơ bản : do tách loại chuyển vị fomanđehit CH_2O và bằng cách loại liên tiếp gốc metyl và CO. Ngoài ra còn quan sát thấy sự tách loại của gốc ankoxyl ta khỏi ion M^+.



Sự phân mảnh của đimetyl ete kiểu đihiđroxyl benzen cũng xảy ra tương tự như anizol. Khi vòng của anizol có mang một nhóm thế ankyl khác (C_2H_5, C_3H_7, ...) thì sự phân ra của ion M^+ được bắt đầu bằng sự đứt gãy của vòng benzyl, sau đó quá trình phân mảnh lại diễn ra như với cation đã nêu ở trên.

Sự phân mảnh của ion ankyl aryl ete với các nhóm thế ankyl có mạch cacbon với hai nguyên tử trở lên thì xảy ra có khác chút ít. Sự phân mảnh được bắt đầu bằng sự phân rã chuyển vị liên quan tới sự dịch chuyển của ion β và loại đi anken, như trong thí dụ của phenetol :

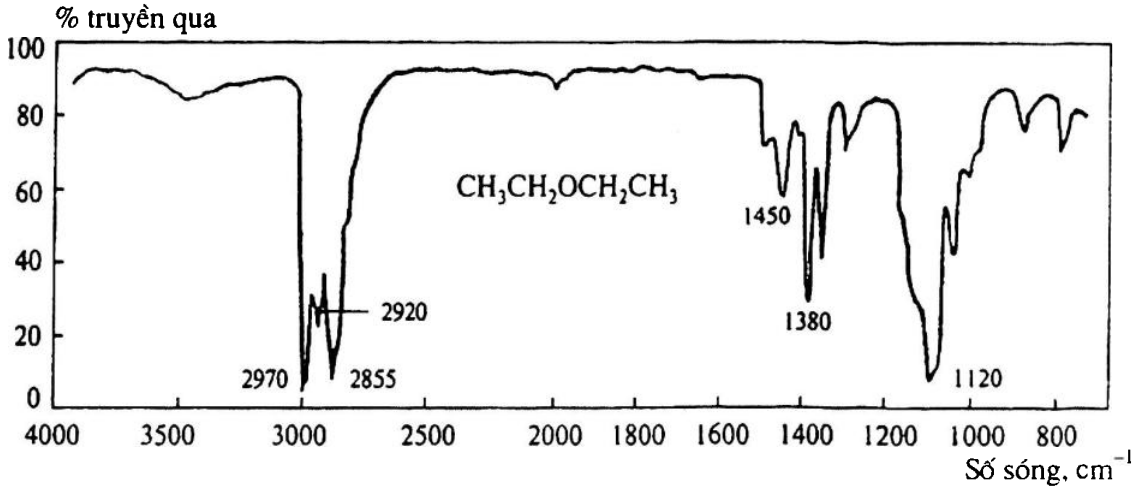


Sự có mặt của những pic mạnh của cation gốc - phenol trong phổ khối lượng cho phép phân biệt các ankyl aryl ete với các ankyl phenol đồng phân.

Các điaryl ete cho những pic ion M^+ cường độ lớn trong phổ khối lượng. Các ion ar và aroxyl cũng như các ion $[M - H]^+$ và $[M - CO]^+$ sinh ra bởi những chuyển vị phức tạp những đặc trưng cho các điaryl ete.

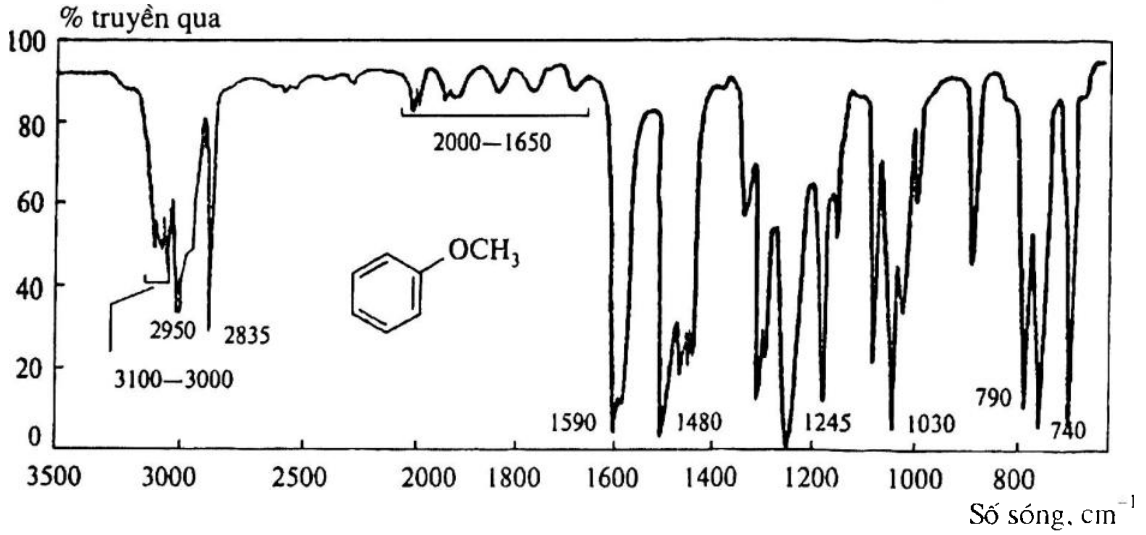
Phổ hồng ngoại. Những vân phổ gây ra bởi dao động hóa trị của liên kết hệ C – O – là đặc trưng nhất cho các ete.

Các điankyl và ete vòng có những vân phổ mạnh và rộng gây ra bởi các dao độ hóa trị không đối xứng (ν_{bdx}) của hệ C – O – C nằm trong vùng 1150 – 1085 cm^{-1} của pl hồng ngoại (hình 10.12).



Hình 10.12 Phổ hồng ngoại của đietyl ete (màng lỏng)
Dao động hóa trị ν_{C-H} 2970, 2920 và 2855 cm^{-1} ; $\nu_{bdx\ C-O-C}$ 1120 cm^{-1}
Dao động biến dạng δ_{C-H} 1450 và 1380 cm^{-1}

Vân phổ của dao động hóa trị đối xứng là yếu và không có ý nghĩa trong việc xá định cấu trúc. Sự phân nhánh của mạch cacbon tại nguyên tử α dẫn tới việc tách vân ph $\nu_{bdx\ C-O-C}$. Bởi vì vân phổ này nằm trong vùng (dấu vân ngón tay) nên nó có thể trùng v các dao động hóa trị của liên kết C – C làm cho việc giải phổ gặp những khó khăn nhất định.



Hình 10.13 Phổ IR của anisol (màng lỏng)
Dao động hóa trị : $\nu_{C_{thơm}-H}$ 3060, 3030 và 3000 cm^{-1} ; ν_{C-H} 2950 và 2835 cm^{-1} ;
$\nu_{C_{thơm}-C_{thơm}}$ 1590 và 1480 cm^{-1} ; $\nu_{bdx\ C-O-C}$ và $\nu_{đx\ C-O-C}$ 1245 và 1030 cm^{-1} .
Dao động biến dạng : $\delta_{C_{thơm}-H\ (ngoài\ mặt\ phẳng)}$ 790 và 740 cm^{-1} ; vùng các hoà âm 2000 – 1650 cm^{-1}

Các ankyl aryl và vinyl ete được đặc trưng bằng hai vân phổ mạnh của dao động hóa trị C – O – C ; dao động hóa trị bất đối xứng nằm trong vùng 1275 – 1200 cm^{-1}, còn dao động đối xứng nằm trong vùng 1075 – 1020 cm^{-1} của phổ hồng ngoại (hình 10.13).

Sự dịch chuyển các vân phổ ν_{as} của ankyl aryl ete đến vùng tần số cao hơn so với điankyl ete đồng phân là gây ra bởi sự có mặt của hệ liên hợp p-π và điều này cho phép phân biệt các ankyl aryl và vinyl ete với các điankyl ete.

Phổ ^{1}H-NMR. Điểm đặc biệt của phổ ^{1}H-NMR của ete là vị trí các tín hiệu proton của nguyên tử cacbon α do hiệu ứng dải chắn màn gây ra bởi oxi của liên kết ete bị dịch chuyển đến trường yếu hơn. Chẳng hạn, các tín hiệu proton của nhóm metyl ankyl ete xuất hiện ở dạng singlet với độ dịch chuyển hóa học ở 3,2 – 3,6 ppm trong khi đó các proton của nhóm CH_3 trong ankan cộng hưởng ở trường mạnh hơn (1,0 ppm). Các metyl aryl ete được đặc trưng bằng một singlet ở vùng 3,7 ppm và tín hiệu multiplet của những proton thơm.

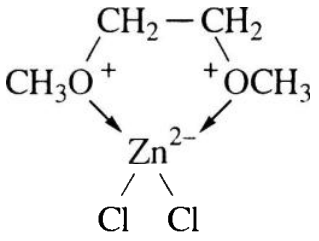
Phổ electron. Hấp thụ ánh sáng gây ra bởi các điankyl ete và ete vòng có liên quan đến các bước chuyển electron $\sigma \rightarrow \sigma^*$ và $n \rightarrow \sigma^*$ đều xuất hiện trong vùng phổ tử ngoại xa. Trong vùng tử ngoại gần và ánh sáng nhìn thấy, các ete không có các vân phổ hấp thụ đặc trưng, nhờ đó chúng được sử dụng làm dung môi để nghiên cứu trong vùng tử ngoại thông thường. Phổ electron của những ankyl aryl ete có hai vân phổ hấp thụ đặc trưng có xuất xứ tương tự như các vân phổ phenol. Chẳng hạn, trong phổ UV của anisol quan sát thấy vân phổ yếu (λ_{max} 269 nm, ε 1480, trong nước) gây ra bởi bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ của vòng benzen ("dải benzen" - vân phổ benzen) và vân phổ phức tạp ở vùng bước sóng ngắn (λ_{max} 217 nm, ε 6400) kể cả vân phổ do kích thích cục bộ của vòng benzen và dịch chuyển điện tích nội phân tử từ nhóm metoxi vào vòng.

10.16.3 Tính chất hóa học

Về mặt hóa tính, các ete nổi bật ở tính rất trơ đối với nhiều tác nhân, đặc biệt là với các nhân có tính bazơ. Phân tử ete không bị phá vỡ bởi các hợp chất cơ kim, bởi hiđrua và amit của kim loại kiềm, cũng như các hiđrua phức của bo và nhôm. Ete là dung môi cần thiết trong điều chế hợp chất cơ magie và các hợp chất cơ kim khác cũng như cho phản ứng khử dùng liti nhôm hiđrua và dẫn xuất của nó. Ete là dung môi có khả năng sonvat hóa là do chúng có tính chất của bazơ Liuyt cứng. Những hợp chất như đietyl ete, tetrahiđrofuran, đimetoxietan, đimetyl ete, đietilenglicol, đioxan và những bazơ cứng khác nữa tạo thành phức bền với thuốc thử Grinha RMgX, với hợp chất cơ lithi là những axh dung vực it cứng có chứa các cation magie và lithi. Ete tạo phức rất bền với các axit Liuyt cứng như BF_3, $AlBr_3$, AlR_3, $SbCl_5$, SbF_5, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, v.v... có thành phần 1 : 1 hay 1 : 2.

$$(C_2H_5)_2O + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{O}\rightarrow\overset{-}{B}F_3$$

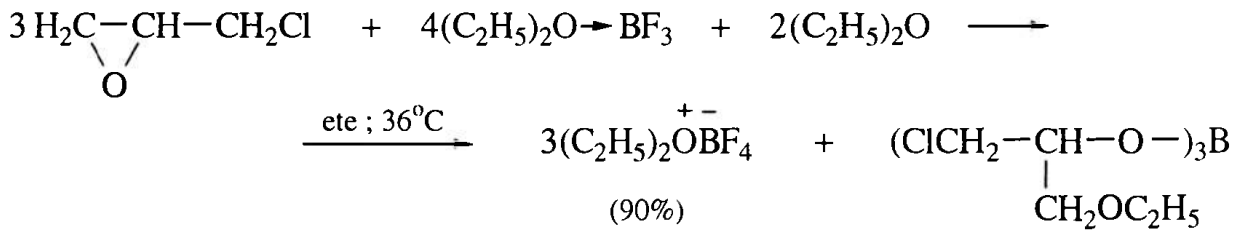
$$CH_3OCH_2CH_2OCH_3 + ZnCl_2 \longrightarrow$$



Ete là bazơ Liuyt tạo phức với halogen, trong đó ete giữ vai trò chất cho, còn halogen là chất nhận. Dung dịch iod trong ete có màu nâu, khác với màu tím của iod trong ankan $\overset{\delta-}{I}-I...\overset{\delta+}{O}\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{matrix}$. Sự chuyển dịch cực đại hấp thụ khi tạo phức cho phép đánh giá độ bền của phức. Ngoài ra, trong vùng tử ngoại xuất hiện dải hấp thụ mới, được gọi là dải chuyển điện tích. Những phức này được gọi là phức chuyển điện tích.

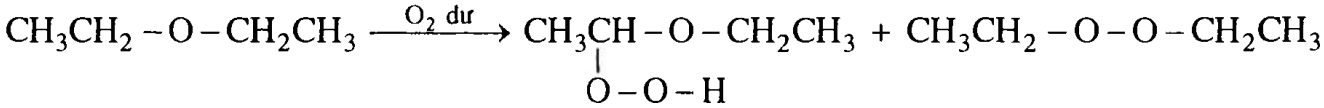
Ete tạo muối triankyloxoni khi tương tác với tác nhân ankyl hóa mạnh

Phương pháp điều chế muối triankyloxoni đã được Mecvain thực hiện (1937 – 1940). Trietyloxoni bo florua nhận được dễ dàng khi cho bo triflo eterat tương tác với epiclohiđrin trong ete khan :



a) Phản ứng tự oxi hóa

Khi bảo quản lâu ngày với sự có mặt của oxi không khí, ete bị oxi hóa chậm thành hiđropeoxit và điankyl peoxit khó bay hơi, khi chưng cất hay cho bay hơi ete, các peoxit còn lại trong bình có thể gây ra những vụ nổ nghiêm trọng.

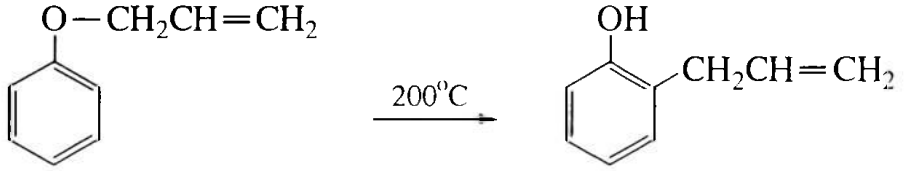


Đietyl ete — Hiđropeoxit — Đietyl peoxit

Sự có mặt của peoxit có thể nhận biết căn cứ vào iod tách ra khi lắc một ít ete với dung dịch KI trong axit axetic. Ta có thể loại bỏ peoxit trước khi chưng cất ete bằng cách chế hóa ete với các chất khử như Na_2SO_3 hay $FeSO_4$, v.v...

b) Phản ứng chuyển vị Claisen

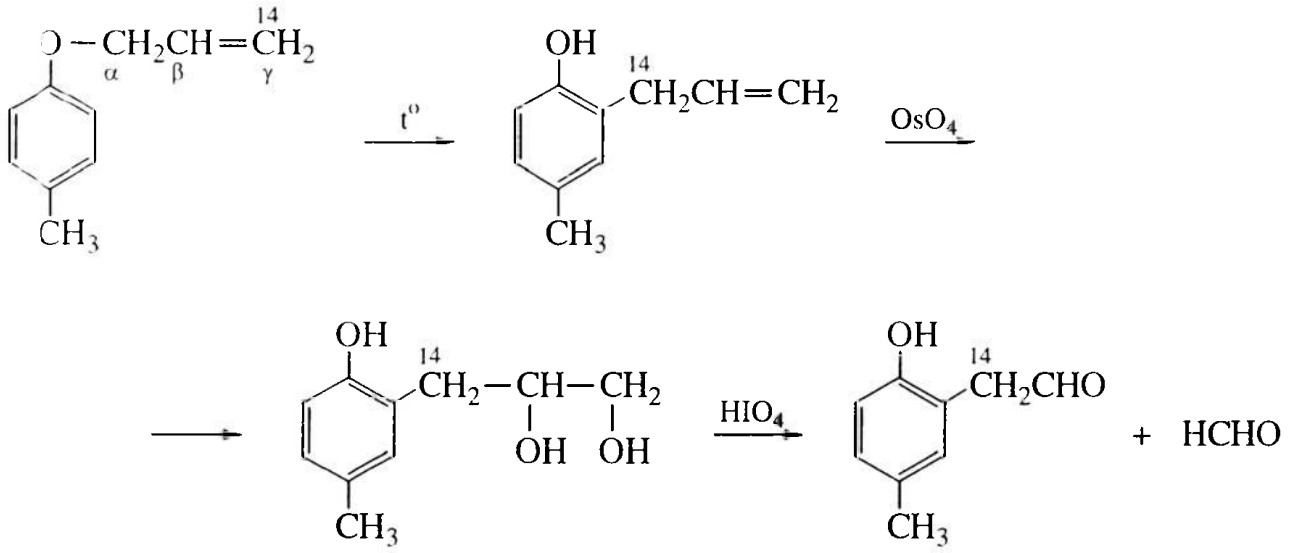
Khi đun nóng ở 200°C, alyl phenyl ete được chuyển hóa thành *o*-alylphenol :



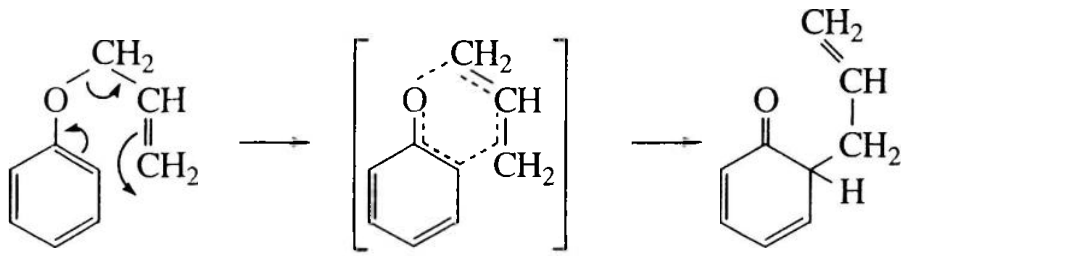
Alyl phenyl ete — *o*-Alylphenol (73%)

Phản ứng chuyển vị các alyl aryl ete được gọi là chuyển vị Claisen (L. Claisen, 1912). Như vậy về mặt nhiệt động, sản phẩm C-alyl bền hơn sản phẩm O-alyl.

Các thí nghiệm dùng ^{14}C đã cho thấy trong quá trình chuyển vị này hệ thống alyl đã bị trao đầu đuôi. Chẳng hạn người ta đã thực hiện chuyển vị một alyl-*p*-crezyl ete có vị trí γ được đánh dấu bởi ^{14}C. Alylcrezol hình thành được oxi hóa cắt mạch và người ta đã nhận thấy rằng anđehit sinh ra có cùng một độ phóng xạ phân tử gam như chất alylete ban đầu :



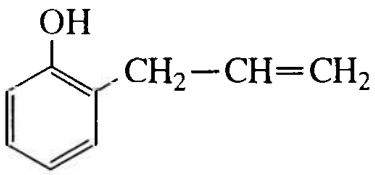
Các kết quả thực nghiệm cho thấy phản ứng chuyển vị Claisen phù hợp với một cơ chế vòng, theo đó liên kết mới C – C được tạo ra trong khi đồng thời liên kết cũ C – O bị phân cắt.



Alyl phenyl ete

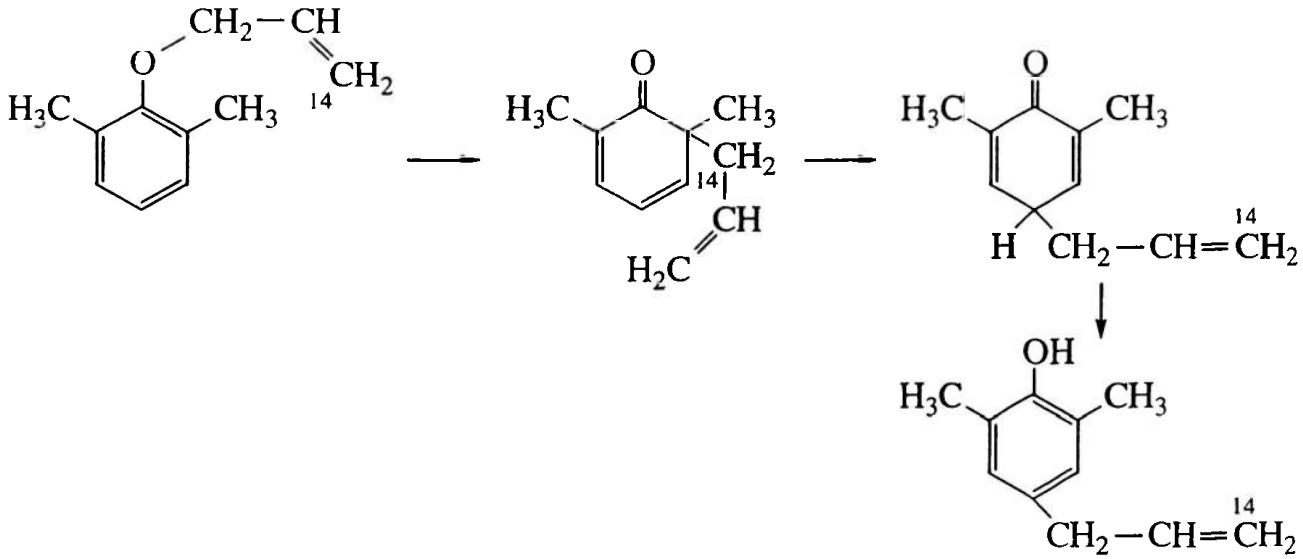
6-Alylxiclohexa-2,4-dienon

enol hóa



o-Alylphenol

Nếu cả hai vị trí *ortho* ở alyl phenyl ete đều bị chiếm chỗ thì sẽ sinh ra *p*-alylphenol tương ứng. Cũng bằng phương pháp dùng đồng vị đánh dấu người ta đã chứng minh được rằng phản ứng *chuyển vị para* này chạy theo con đường nội phân tử. Đầu tiên là bước *chuyển vị ortho* cho một dẫn xuất xiclohexađienon ; chất này được bền hóa bằng cách nhanh chóng chuyển thành *p*-alylphenol tương ứng. Như vậy hệ thống alyl bị tráo đầu đuôi hai lần.

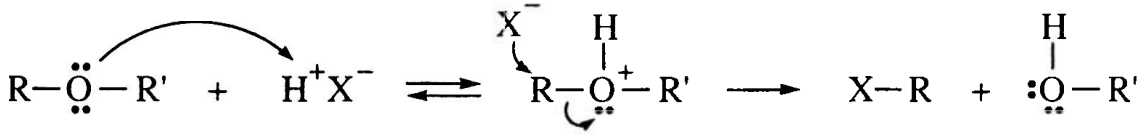


c) Phản ứng phân hủy ete bằng HBr và HI

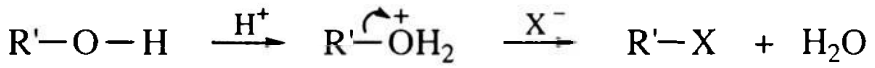
Do có tính trơ, không tham gia nhiều phản ứng hóa học, ete thường được dùng làm dung môi. Mặc dầu vậy, ete vẫn có thể cho một số ít phản ứng đặc trưng, thí dụ khi đun nóng với HBr hay HI, ete bị phân hủy thành ankyl bromua hay ankyl iođua.

$$R-O-R' \xrightarrow[(X=Br,\ I)]{HX\ dư} R-X + R'-X + H_2O$$

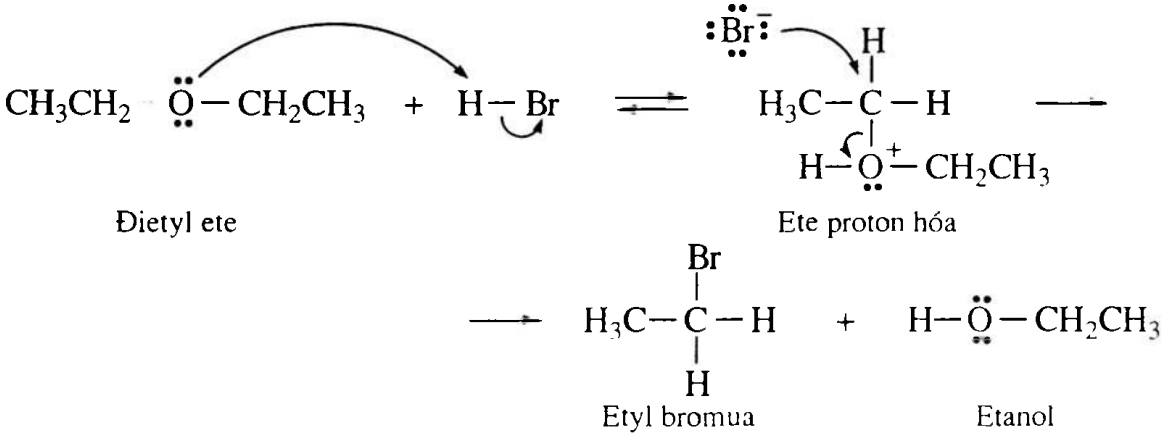
Ete không phản ứng với bazơ, nhưng có thể phản ứng trong điều kiện axit. Một ete proton hóa có thể tham gia phản ứng thế hay tách với sự tạo thành ancol. Ete phản ứng với HBr và HI đặc, bởi vì những tác nhân này có độ axit đủ mạnh để proton hóa ete, trong khi đó các anion bromua và iođua là những tác nhân thế nucleophin tốt.



Ete (X = Br, I) Ete proton hóa Ankyl halogenua Ancol



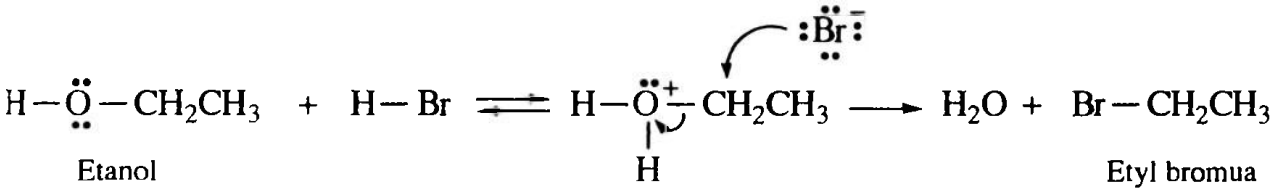
Các ion iođua và bromua là những tác nhân nucleophin tốt nhưng lại là các bazơ yếu, vì thế chúng thế theo cơ chế S_N2 nhiều hơn phản ứng tách E2. Phản ứng của đietyl ete với HBr là một thí dụ về sự đổi chỗ và sản phẩm cuối cùng là hai phân tử etyl bromua.



Đietyl ete Ete proton hóa

Etyl bromua Etanol

Chuyển hóa etanol thành etyl bromua :

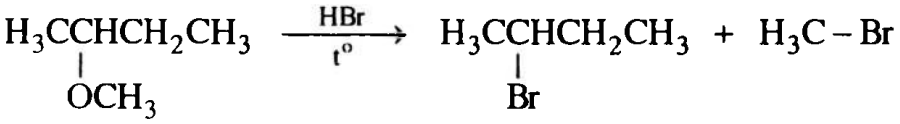


Etanol — Etyl bromua

Tóm lại :

$$CH_3CH_2-O-CH_2H_3 \xrightarrow{HBr\ du/H_2O} 2CH_3CH_2-Br$$

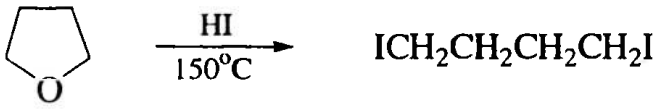
Đietyl ete — Etyl bromua



sec-Butyl metyl ete — 2-Brombutan (81%) — Metyl bromua

Axit iođhiđric phản ứng với ete theo cùng một kiểu như HBr. Dung dịch nước của ion iođua có tính nucleophin mạnh hơn dung dịch nước của ion bromua.

Từ ete vòng cho hợp chất đihalogen

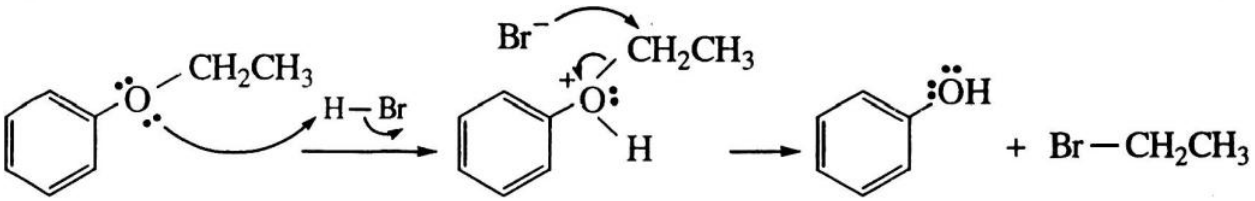


Tetrahiđrofuran — 1,4-Điiodbutan (65%)

Về khả năng phân hủy ete của các HX, có thể sắp xếp theo thứ tự sau :

$$HI > HBr >> HCl$$

Các phenyl ete kiểu Ar – O – R phản ứng với HBr hay HI cho ankyl halogenua và phenol. Phenol không phản ứng tiếp để cho dẫn xuất halogen thơm, bởi vì nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 của phenol không tiếp nhận phản ứng S_N2 (hay S_N1) để chuyển thành dẫn xuất halogen.



Etyl phenyl ete — Ete proton hóa — Phenol — Etyl bromua

10.16.4 Giới thiệu các chất tiêu biểu

• **Đietyl ete** $C_2H_5OC_2H_5$ (thường gọi tắt là ete), là một trong những chất hữu cơ được biết sớm nhất. Từ thế kỷ 16 người ta đã điều chế được ete bằng cách cho etanol tác dụng với đồng sunfat rồi chưng cất thu sản phẩm trên nồi cách thủy. Phương pháp điều chế từ etanol với axit sunfuric làm chất xúc tác được tìm ra từ thế kỷ 18. Ngày nay người ta điều

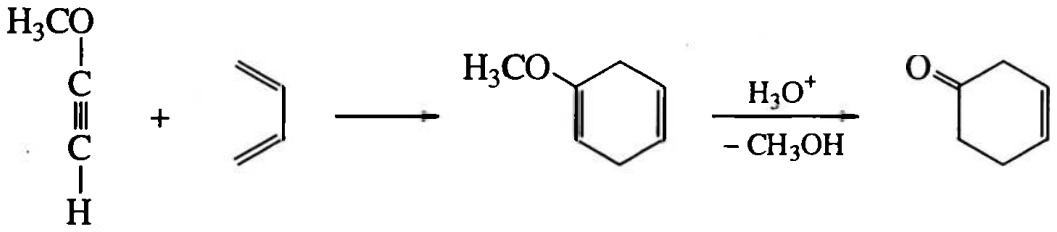
chế ete bằng cách tách một phân tử nước từ hai phân tử etanol với chất xúc tác là nhôm trioxit hoặc axit sunfuric (x. mục 10.16.1). Ngoài ra ete là sản phẩm phụ của việc sản xuất etanol từ etilen.

Đietyl ete là chất lỏng không màu, mùi dễ chịu. Độ tan trong nước ở 20°C là 6,6%, trộn lẫn với etanol theo bất cứ tỉ lệ nào. **Ete dễ bốc hơi (t_s 34,6°C) dễ bắt lửa và tạo với không khí các hỗn hợp nổ, vì vậy khi làm việc với ete cần hết sức thận trọng. Ete để lâu ngoài không khí và dưới ánh sáng, bị oxi hóa chậm thành peoxit khó bay hơi, khi chưng cất ete các chất này có thể gây ra những vụ nổ nghiêm trọng** (x. mục 10.16.3).

Ete là một dung môi thông dụng. Ngoài ra nó còn được dùng làm thuốc gây mê trong giải phẫu. Hỗn hợp ete và etanol theo tỷ lệ 1 : 3 có tên gọi là thuốc nhỏ giọt Hopman được dùng để giải cơn mê.

• **Etinyl ete**, $HC \equiv C - OR$

Etinyl ete là một thành phần đienophin trong phản ứng tổng hợp đien :



Ngoài ra nó còn được dùng trong tổng hợp vitamin A và làm tác nhân ngưng tụ trong tổng hợp peptit.

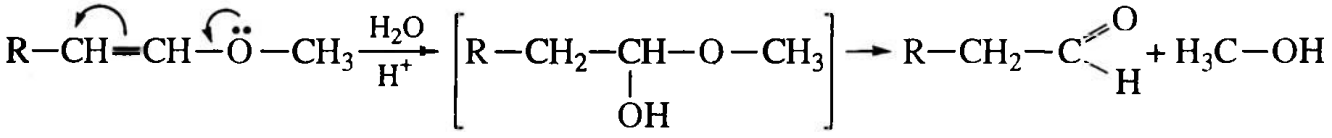
• **Metyl vinyl ete,** $CH_2 = CH - OCH_3$, là chất khí t_s 5,5°C, nhận được từ axetilen và metanol ở 160 – 200°C, dưới áp suất, với sự có mặt của KOH.

$$H_3C-OH + HC\equiv CH \xrightarrow[t^o]{KOH} H_2C=CH-O-CH_3$$

Ete này không bị thay đổi dưới tác dụng của kiềm ; còn với sự có mặt của axit loãng, giống như tất cả các ete vinylic, nó bị thủy phân đến metanol và axetanđehit :

$$H_2C=CH-O-CH_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} H_3C-C(=O)H + H_3C-OH$$

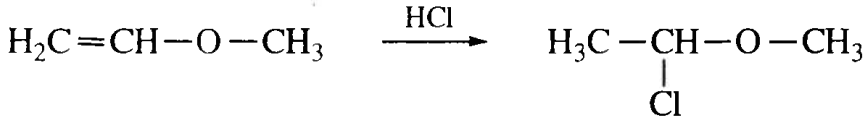
Cơ chế chung của phản ứng là như sau :



Hemiaxetal

Để cắt đứt liên kết C – O trong ete, ta phải dùng axit vô cơ mạnh, hiệu lực tác dụng giảm dần theo thứ tự sau : HI > HBr > HCl > H_2SO_4 do có sự khác nhau về tính nucleophin của các anion của chúng.

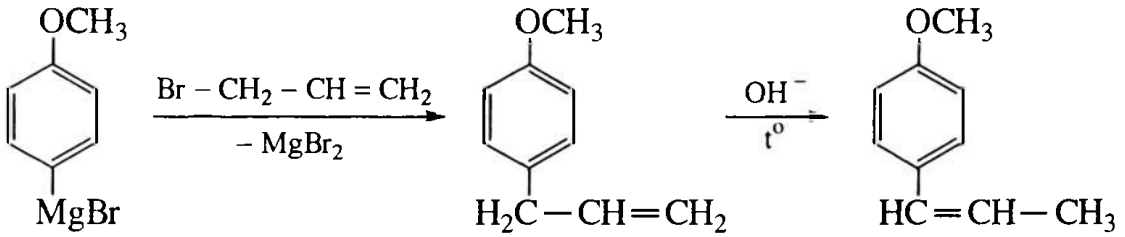
Metyl vinyl ete phản ứng với hiđro clorua tạo thành 1-clo-1-metoxietan, là một α–halogenete :



1-Clo-1-metoxietan

• **Veratrol** (1,2-đimetoxibenzen) t_{nc} 22,5°C, t_s 207°C, nhận được khi phân hủy ancaloit veratrin, hoặc tổng hợp từ gaiacol hay từ catechol.

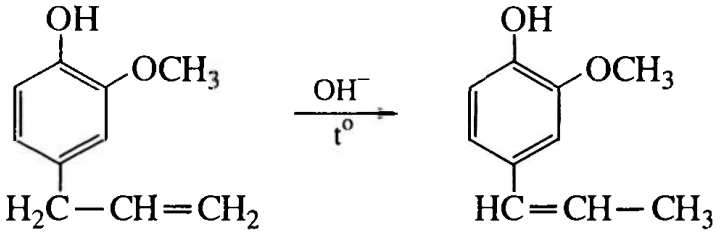
• **Anetol** (4-metoxipropenylbenzen) t_{nc} 22 – 23°C, là thành phần chủ yếu của tinh dầu hồi. Nó được tổng hợp từ 4-metoxiphenyl magie bromua và alyl bromua ; tạo thành estragol (4-metoxialylbenzen), rồi dưới tác dụng của kiềm chất này bị chuyển vị thành anetol.



Estragol Anetol

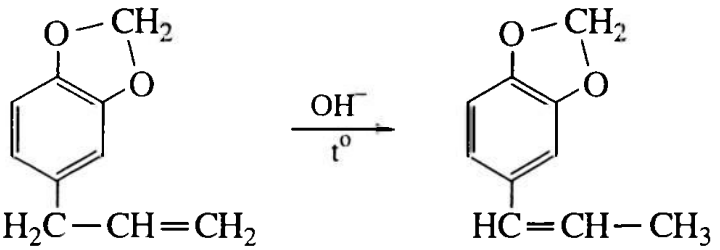
Trong chuyển vị này xảy ra sự chuyển dịch liên kết đôi C = C đến liên hợp với vòng benzen, thuận lợi về mặt năng lượng.

• **Eugenol** (4-alyl-2-metoxiphenol) t_s 252°C là thành phần chủ yếu của tinh dầu đinh hương và tinh dầu hương nhu trắng. Tương tự estragol, eugenol khi đun nóng với kiềm cũng chuyển vị thành isoeugenol t_{nc} 33°C , t_s 261°C. Eugenol là chất đầu để tổng hợp chất thơm vanilin.



Eugenol Isoeugenol

• **Safrol** (4-alyl-1,2-metylenđioxibenzen), t_s 233°C, có trong dầu long não và trong công nghiệp safrol được sản xuất từ dầu này. Dưới tác dụng của kiềm, safrol chuyển thành isosafrol t_s 253°C.

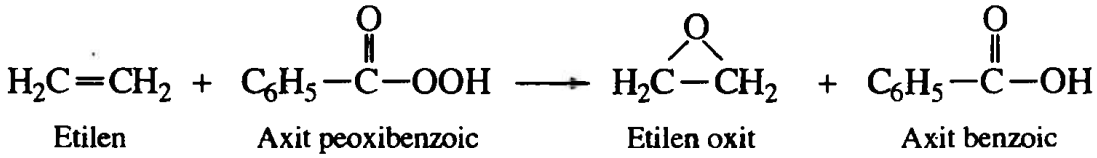


Safrol Isosafrol

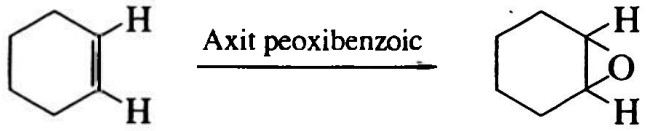
10.17 Ete vòng

Ete vòng là những thí dụ đầu tiên về các **hợp chất dị vòng**, trong vòng đó ngoài cacbon ra còn có nguyên tử khác. Nguyên tử này gọi là **dị tử**, được ghi là số 1 khi đánh số các nguyên tử của vòng. Các ete vòng thuộc vào lớp ete quan trọng và có ích.

• **Epoxit (Oxiran)** là các ete vòng ba cạnh, thường được tạo thành bởi sự oxi hóa các anken tương ứng bằng peoxiaxit. Tên thường của epoxit được thiết lập bằng cách thêm đuôi **"oxit"** vào tên của anken bị oxi hóa. Dưới đây dẫn ra phản ứng tổng hợp và tên thường của hai epoxit đơn giản.

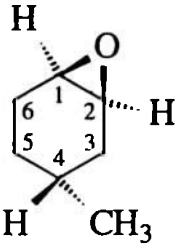


Etilen — Axit peoxibenzoic — Etilen oxit — Axit benzoic

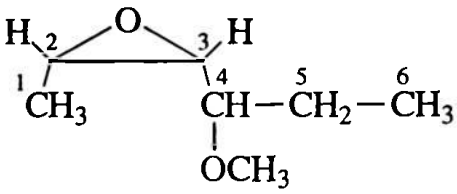


Xiclohexen — Xiclohexen oxit

Epoxit cũng được gọi tên theo danh pháp hệ thống (danh pháp epoxi). Thí dụ :

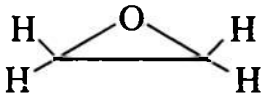


trans-4-Metyl-1,2-epoxixiclohexan

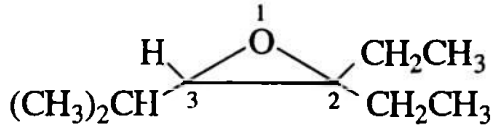


cis-2,3-Epoxi-4-metoxihexan

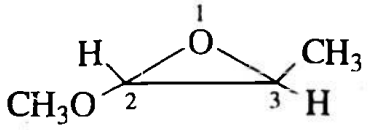
Ngoài ra, người ta cũng hay dùng danh pháp oxiran như là tên hệ thống của etilen oxit và ở đây việc đánh số được bắt đầu từ dị tử.



Oxiran



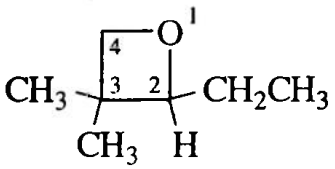
2,2-Đietyl-3-isopropyloxiran



trans-2-Metoxi-3-metyloxiran

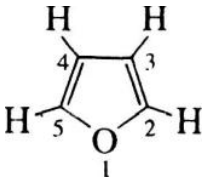
• **Oxetan** là những ete vòng ít phổ biến, bởi vì những vòng bốn cạnh này có sức căng và do đó chúng có khả năng phản ứng mạnh hơn các ete mạch hở và ete có vòng lớn hơn,

Oxetan

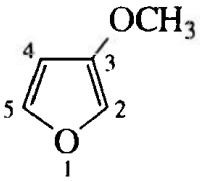


2-Etyl-3,3-đimetyloxetan

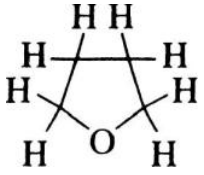
• **Furan** là những ete vòng năm cạnh. Về tính thơm của furan và những dị vòng khác (x. tập 2, chương 15).



Furan



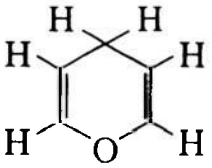
3-Metoxifuran



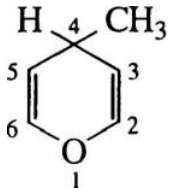
Tetrahiđrofuran (THF)

Tetrahiđrofuran là ete phân cực nhất, nó là dung môi hữu cơ không chứa nhóm hiđroxyl, rất tốt đối với các tác nhân phân cực. Đôi khi phản ứng Grinha thành công trong THF ngay cả khi bị thất bại trong đietyl ete.

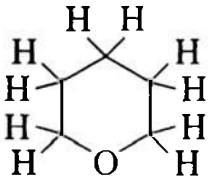
• **Pyran** là những ete vòng sáu cạnh không no, còn hợp chất no được gọi là *tetrahiđropyran*.



Pyran

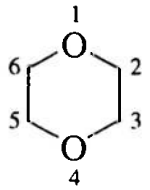


4-Metylpyran

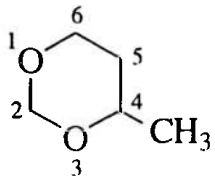


Tetrahiđropyran (THP)

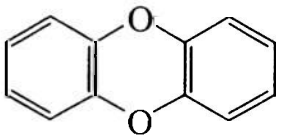
• **Đioxan** là những ete dị vòng với hai nguyên tử oxi ở trong vòng sáu cạnh. Dạng phổ biến nhất là 1,4-đioxan. 1,4-Đioxan trộn lẫn với nước và nó được dùng rộng rãi làm dung môi phân cực cho các phản ứng hữu cơ.



1,4-Đioxan

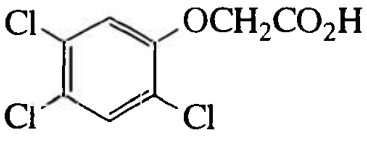


4-Metyl-1,3-đioxan

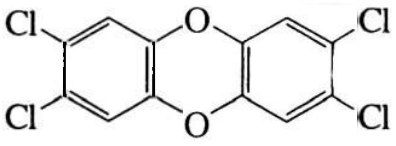


Đibenzođioxin

• **Đioxin** là tên thường của đibenzođioxin. Tên gọi "đioxin" cũng thường được dùng không đúng cho 2,3,7,8-tetraclođibenzo-*p*-đioxin (TCDD), một sản phẩm phụ trong tổng hợp chất diệt cỏ 2,4,5-T hay tác nhân Da Cam.



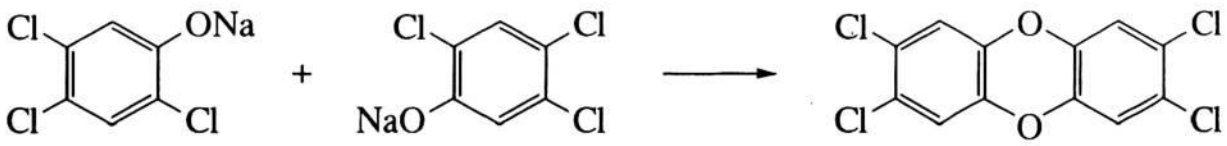
Axit 2,4,5-triclophenoxiaxetic
(2,4,5-T hay tác nhân DA CAM)



2,3,7,8-Tetraclođibenzo-*p*-đioxin (TCDD)
thường được gọi một cách ngắn gọn là đioxin

Như đã biết, chất diệt cỏ và làm rụng lá 2,4,5-T được điều chế bằng cách đun nóng 2,4,5-triclophenol với NaOH và axit cloaxetic, rồi xử lý tiếp theo bằng axit loãng. Trong số các dẫn xuất triclo của axit phenoxiaxetic thì dẫn xuất 2,4,5-triclo có hoạt tính cao nhất.

Khi điều chế chất diệt cỏ 2,4,5-T luôn luôn có lẫn một lượng nhỏ đioxin. Điều này có thể là do sự kết hợp của hai phân tử natri 2,4,5-triclophenolat như ở phương trình sau :



Đioxin

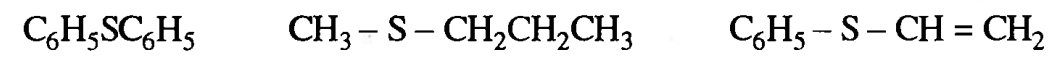
Đioxin bị phân hủy rất chậm nên nó "tích lũy dần trên đồng ruộng và gây ô nhiễm môi trường". Do đó từ lâu người ta không dùng 2,4,5-T làm chất diệt cỏ nữa.

Các thí nghiệm trên cơ thể súc vật cho thấy đioxin là một trong những chất độc nhất mà người ta biết được. Thử trên chuột, đioxin độc hơn strichnin 2000 lần và độc hơn natri xianua 150.000 lần.

Trong cuộc chiến tranh Việt Nam, quân đội Mỹ đã rải một lượng lớn chất làm rụng lá "Da Cam" còn gọi là chất độc "Da Cam" (gồm chủ yếu 2,4,5-T) có chứa chừng 2 ppm (hai phần triệu) đioxin, làm cho nhiều đồng bào và chiến sĩ ta bị nhiễm độc, gây hậu quả nghiêm trọng và lâu dài.

10.18 Thioete (sunfua)

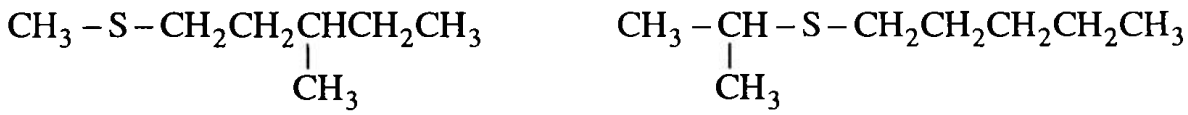
Các thioete (hay sunfua) RSR' là những chất tương đồng chứa lưu huỳnh của ete. Sunfua được gọi tên giống như ete. Thí dụ :



Điphenyl sunfua | Metyl propyl sunfua | Phenyl vinyl sunfua

Theo danh pháp IUPAC, các sunfua được gọi là ankylthioankan. Tiếp đầu ngữ ankylthio- tương tự tiếp đầu ngữ ankoxi- trong tên gọi của ete.

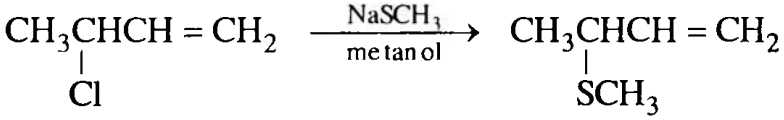
Thí dụ :



3-Metyl-(1-metylthio) pentan | 1-(Isopropylthio) pentan

Đối với các sunfua, danh pháp IUPAC thường chỉ dùng cho hợp chất có cấu trúc phức tạp.

Sunfua được điều chế nhờ xử lý ankyl halogenua bậc một hoặc bậc hai bằng ion ankanthiolat (RS^-).

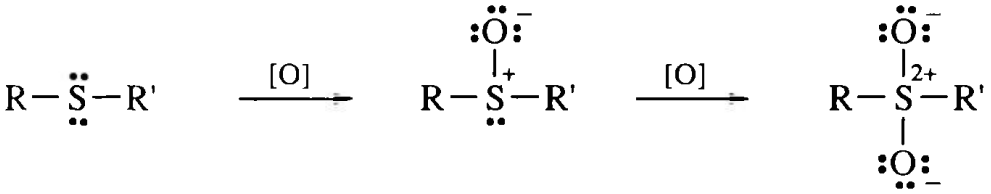


3-Clobut-1-en | Metyl 1-metylalyl sunfua (62%)

• Oxi hóa các sunfua : Sunfoxit và sunfon

Các thiol khác với ancol trong quan hệ với các chất oxi hóa. Tương tự như thế các sunfua cũng khác với ete ; trong khi ete bị oxi hóa ở cacbon cho hiđropeoxit, thì các sunfua

lại bị oxi hóa ở lưu huỳnh cho *sunfoxit*. Nếu chất oxi hóa đủ mạnh và có dư, sự oxi hóa có thể cho tới sản phẩm *sunfon*.



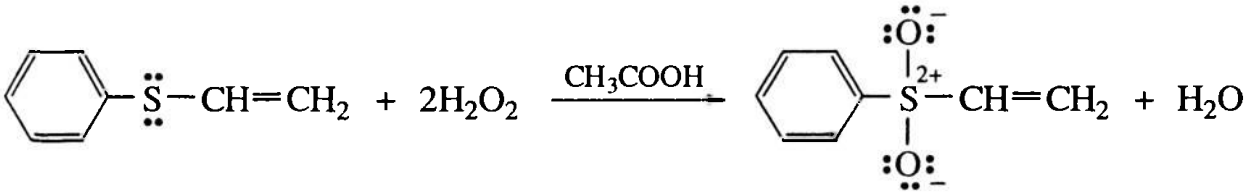
Sunfua — Sunfoxit — Sunfon

Khi sản phẩm mong muốn là sunfoxit thì natri metapeiođat là một tác nhân lý tưởng. Nó oxi hóa sunfua đến sunfoxit với hiệu suất cao, nhưng không có khuynh hướng oxi hóa sunfoxit đến sunfon.

Metyl phenyl sunfua — Natri metapeiođat — Metyl phenyl sunfoxit (91%) — Natri iođat

Các peaxit trong dung môi điclometan cũng là những tác nhân tốt cho phản ứng chuyển hóa các sunfua đến sunfoxit.

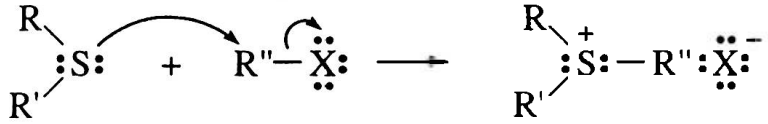
Một đương lượng peaxit hay hiđro peoxit chuyển sunfua đến sunfoxit ; hai đương lượng sẽ cho sunfon tương ứng



Phenyl vinyl sunfua — Hiđro peoxit — Phenyl vinyl sunfon (74 - 78%)

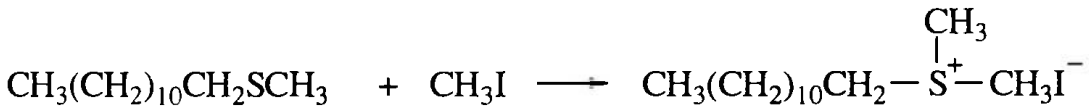
- **Ankyl hóa các sunfua : các muối sunfoni**

Lưu huỳnh có tính nucleophin mạnh hơn oxi và các sunfua, phản ứng với ankyl halogenua nhanh hơn nhiều so với ete. Các sản phẩm của phản ứng này là muối sunfoni, cũng bền hơn hợp chất tương đồng chứa oxi :

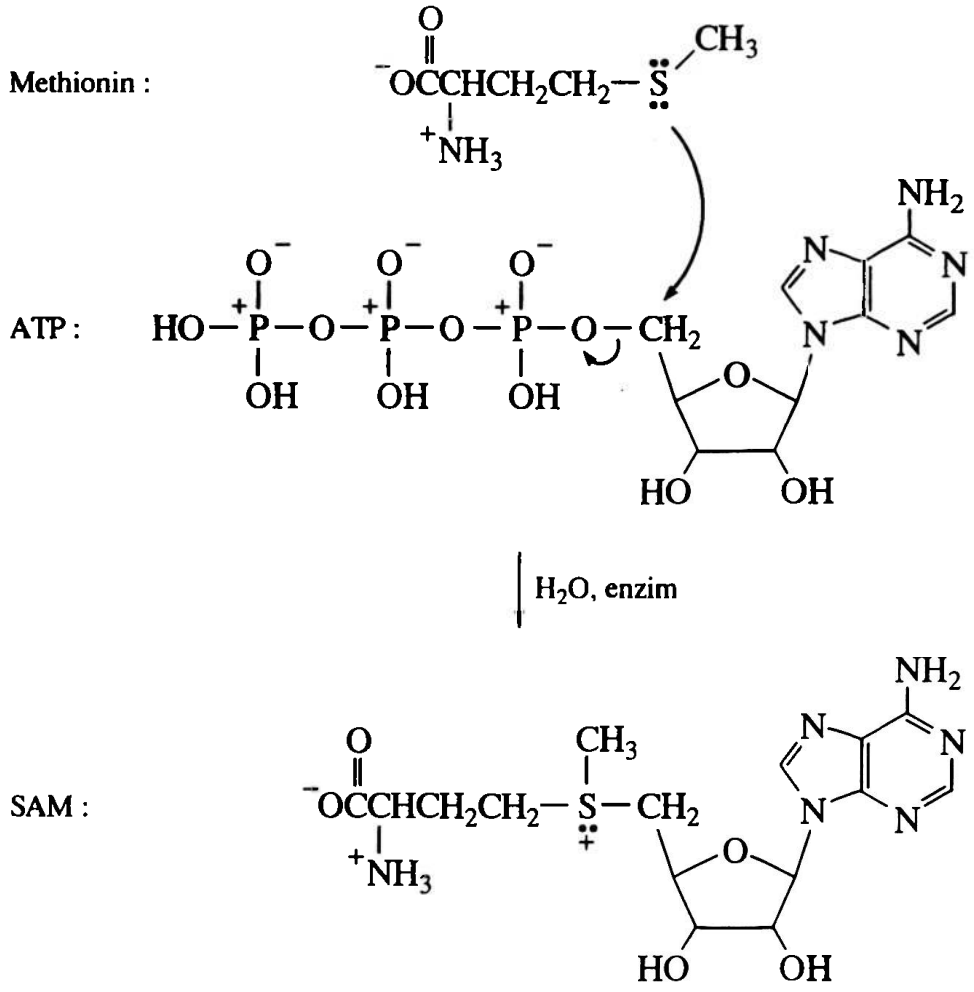


Sunfua — Ankyl halogenua — Muối sunfoni

Thí dụ :



Đođexyl metyl sunfua

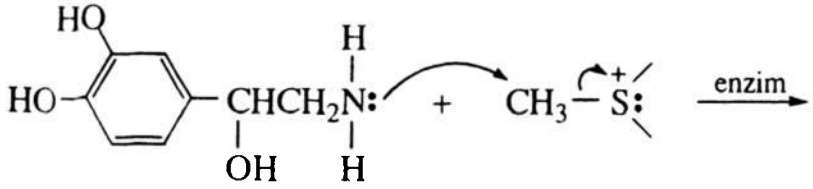


Hình 10.14 Phản ứng thế nucleophin ở cacbon bậc một của ađenosin triphotphat (ATP) bởi nguyên tử lưu huỳnh của methionin cho S-ađenosylmethionin (SAM). Phản ứng được xúc tác bởi enzim.

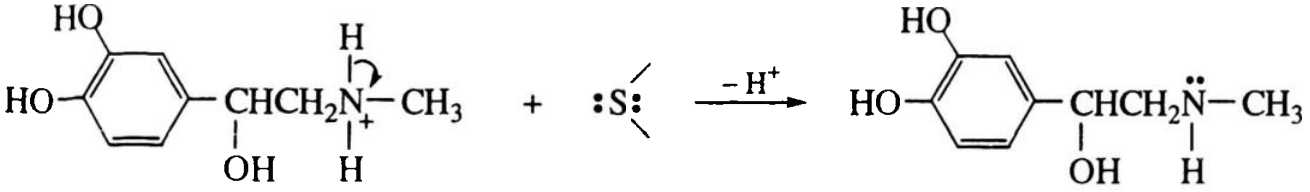
Chữ S trong S-ađenosylmethionin ngụ ý là nhóm ađenosyl được nối với lưu huỳnh của methionin, nó không dùng chỉ cấu hình trong danh pháp Can-Ingon-Preloc.

Muối sunfoni gặp trong thiên nhiên, S-ađenosylmethionin (SAM) là chất chìa khóa của nhiều quá trình sinh học. Nó được tạo thành nhờ sự thế nucleophin, trong đó nguyên tử lưu huỳnh của methionin tấn công cacbon bậc một của ađenosin triphotphat và thế chỗ của nhóm triphotphat (x. hình 10.14).

S-Ađenosylmethionin đóng vai trò một tác nhân vận chuyển metyl sinh học. Những chất nucleophin, đặc biệt là các nguyên tử nitơ của amin, tấn công cacbon metyl của SAM, làm đứt liên kết cacbon-lưu huỳnh. Phương trình dưới đây mô tả phản ứng sinh tổng hợp *epinephrin* bằng cách metyl hóa *norepinephrin*. Chỉ nhóm metyl và lưu huỳnh của SAM là được chỉ rõ trong phương trình, nhằm thu hút chú ý sự giống nhau của phản ứng xảy ra trong cơ thể sống và các phản ứng S_N2 mà chúng ta đã biết.



Norepinephrin SAM

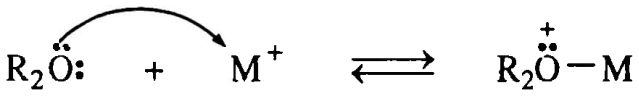


Epinephrin

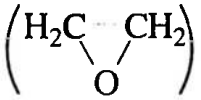
Epinephrin còn được biết dưới tên gọi adrenalin là một hocmon có hiệu ứng sinh lý mạnh.

10.19 Ete crao

Bản chất phân cực của các liên kết cacbon-oxi và sự có mặt của cặp electron không chia ở oxi ứng với một tính chất khác của ete, đó là khả năng tạo phức axit Liuyt-bazơ Liuyt với các ion kim loại

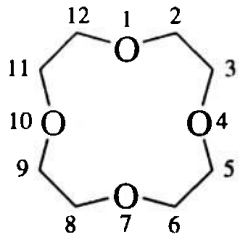


Ete	Ion kim loại	Phức
(bazơ Liuyt)	(axit Liuyt)	ete - ion kim loại

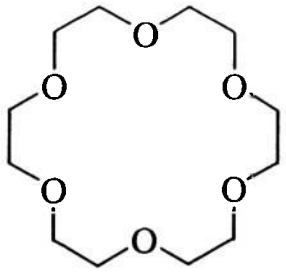
Lực của liên kết này phụ thuộc vào loại ete. Các ete đơn giản tạo phức tương đối yếu với các ion kim loại. Năm 1967, lần đầu tiên Peđecxen*) đã mô tả phương pháp điều chế và tính chất của một lớp poliete mới có khả năng tạo phức bền hơn nhiều so với các ete đơn giản. Peđecxen gọi những hợp chất này là ete crao (từ tiếng Anh crown có nghĩa là mũ miện). Poliete crao là tên gọi các poliete vòng lớn, có chứa một số nguyên tử oxi trong vòng. Tất cả các ete crao đều có công thức chung $\{CH_2CH_2O\}_n$ với n = 4 – 20 và có thể được xem là sản phẩm của sự oligome hóa etilen oxit  . Trong tên gọi ete crao,

chữ số thứ nhất chỉ số nguyên tử mắt vòng, chữ số thứ hai chỉ số nguyên tử oxi trong vòng.

*) *Peđecxen C.J. (Charles John Pedersen ; 1904-1989), nhà hóa học Hoa Kỳ gốc Na Uy, giải thưởng Noben hóa học năm 1987 cùng với Jean-Marie Lehn và Donald J. Cram về tổng hợp ete crao, một nhóm các hợp chất hữu cơ, có thể phản ứng một cách chọn lọc với các nguyên tử và phân tử khác, có nhiều điểm giống với các phân tử trong cơ thể sống.*

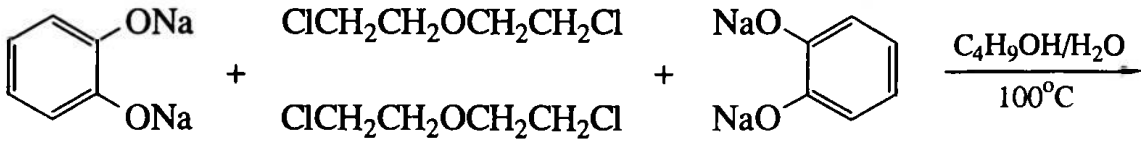


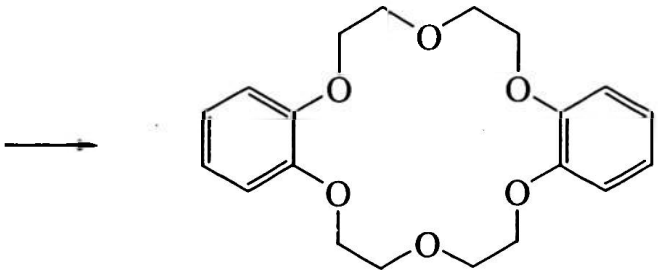
12-crao-4



18-crao-6

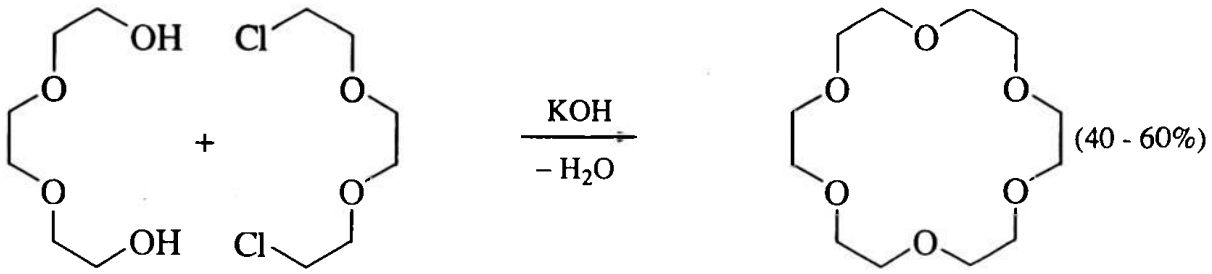
Ete crao đầu tiên là đibenzo-18-crao-6 đã được Pedecxen tổng hợp nhờ phản ứng Uyliêmxơn, bằng cách cho muối đinatri của pirocatechol tác dụng với bis-(2-cloetyl) ete.



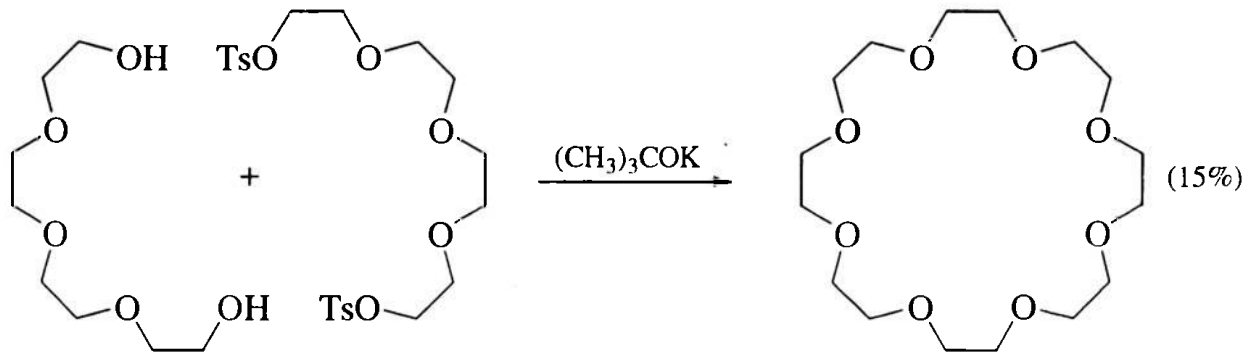


(45%)

Như vậy, nhờ có việc điều chế ete crao mà phản ứng Uyliêmxơn đã được hồi sinh lần thứ hai. Người ta cũng nhận được các ete crao khác khi cho các đihalogenua hoặc đisunfat ngưng tụ với đianion của điol. Dưới đây dẫn ra thí dụ về tổng hợp 18-crao-6 (D. Cram) và 24-crao-8. Hiệu suất của phản ứng điều chế ete crao phụ thuộc rất nhiều vào bản chất cation của bazơ.

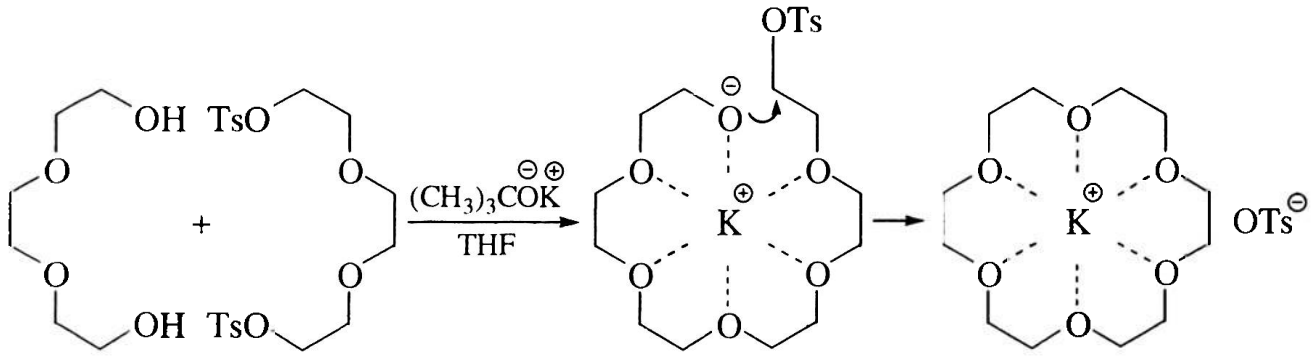


18-crao-6

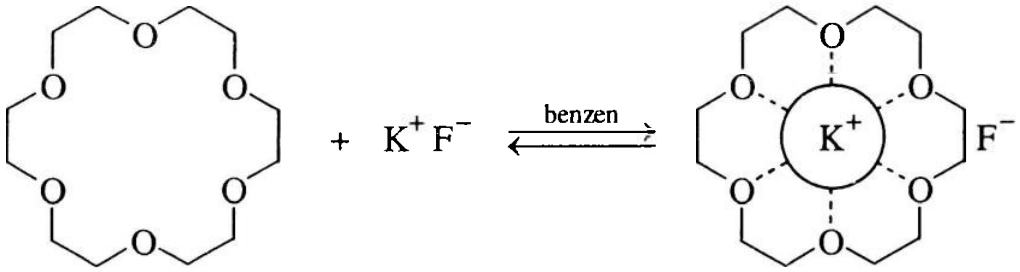


24-crao-8

Hiệu suất cao nhất của 18-crao-6 quan sát thấy khi dùng kali ancolat, còn 12-crao-4 có hiệu suất thấp khi dùng lithi ancolat. Điều đó chứng tỏ cation giữ vai trò khuôn mẫu khi tạo vòng có chứa một số lượng nhất định nguyên tử oxi. Kích thước của vòng được xác định bởi số phối trí của cation kim loại kiềm. Số phối trí K^+ đối với các phối tử có chứa oxi bằng sáu, vì vậy cation kali có hiệu lực nhất khi điều chế poliete 18-crao-6 với 6 nguyên tử oxi trong vòng. Tương tự như thế, cation lithi với số phối trí là bốn, có khả năng tạo vòng có 4 nguyên tử oxi.



hoặc có thể cho 18-crao-6 phản ứng với kali florua trong benzen :



18-crao-6 — Kali florua (chất rắn) — Phức chất 18-crao-6-kali florua (trong dung dịch)

Các poliete crao tạo phức chất bền với cation của kim loại không chuyển tiếp và chuyển tiếp. Độ bền của những phức này phụ thuộc vào đường kính cation, kích thước của vòng, cũng như vào số phối trí của cation kim loại. Cation lithi với đường kính ion 1,20Å tạo phức chất bền với 12-crao-4 với đường kính của vòng 1,2 – 1,5Å ; cation natri (d = 1,19Å) cho phức bền nhất với 15-crao-5 (d = 1,7 – 2,2Å), cation kali (d = 2,66Å) – với 18-crao-6 (d = 2,6 – 3,2Å). Cation cesi với d = 3,38Å tạo phức bền với poliete 24-crao-8 có d của vòng vào khoảng 4Å.

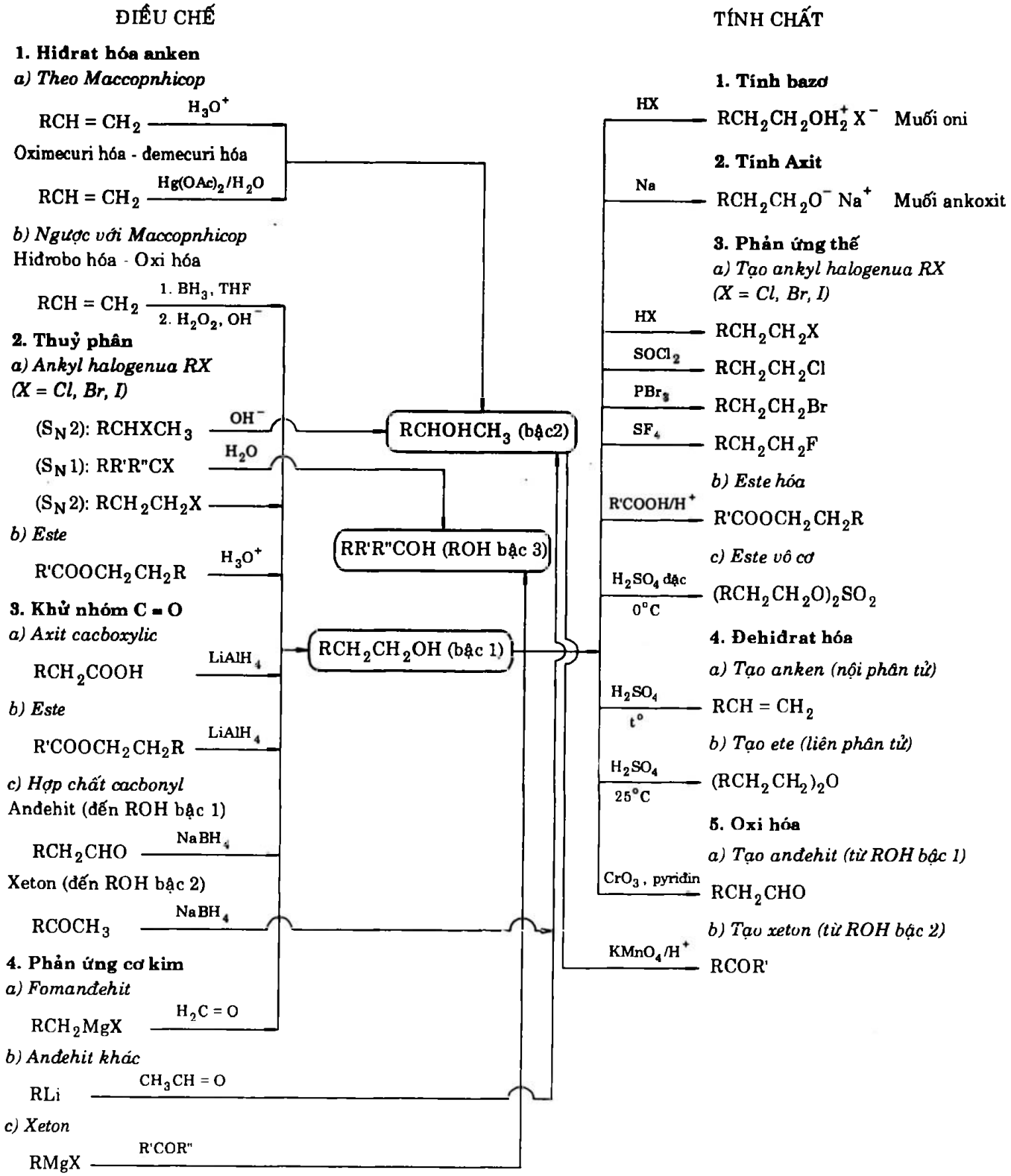
Nhờ sự tạo phức của ete crao, người ta có thể hoà tan muối vô cơ trong dung môi hữu cơ mà thông thường không thể tan được, tạo môi trường phản ứng đồng thể, làm tăng tính nucleophin của các ion không sonvat hóa và làm cho phản ứng chạy dễ dàng hơn rất nhiều. Chẳng hạn ta có thể nhận được 1-flooctan với hiệu suất cao khi cho 1-bromoctan tác dụng với kali florua trong benzen với sự có mặt của 18-crao-6 (x. mục 10.5.7) :

$$CH_3(CH_2)_6CH_2Br \xrightarrow[18\text{-crao-6}]{\text{Benzen, KF, } 90^oC} CH_3(CH_2)_6CH_2F$$

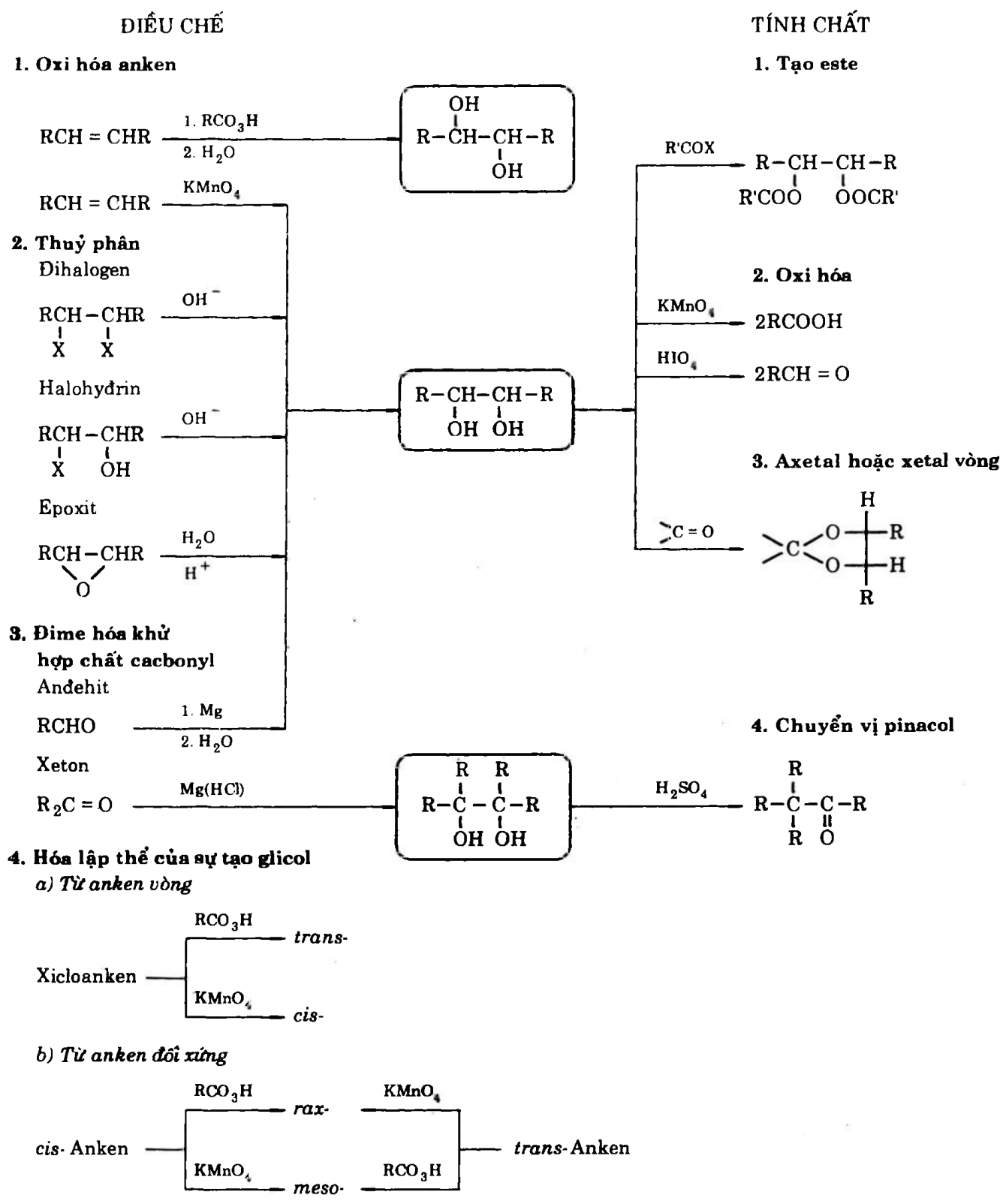
1-Bromoctan — 1-Flooctan

Ete crao cũng có vai trò quan trọng trong các quá trình sinh học, nhờ có ete crao mà các ion kim loại kể cả Na^+ và K^+ được vận chuyển qua những phần bên trong không phân cực của màng tế bào.

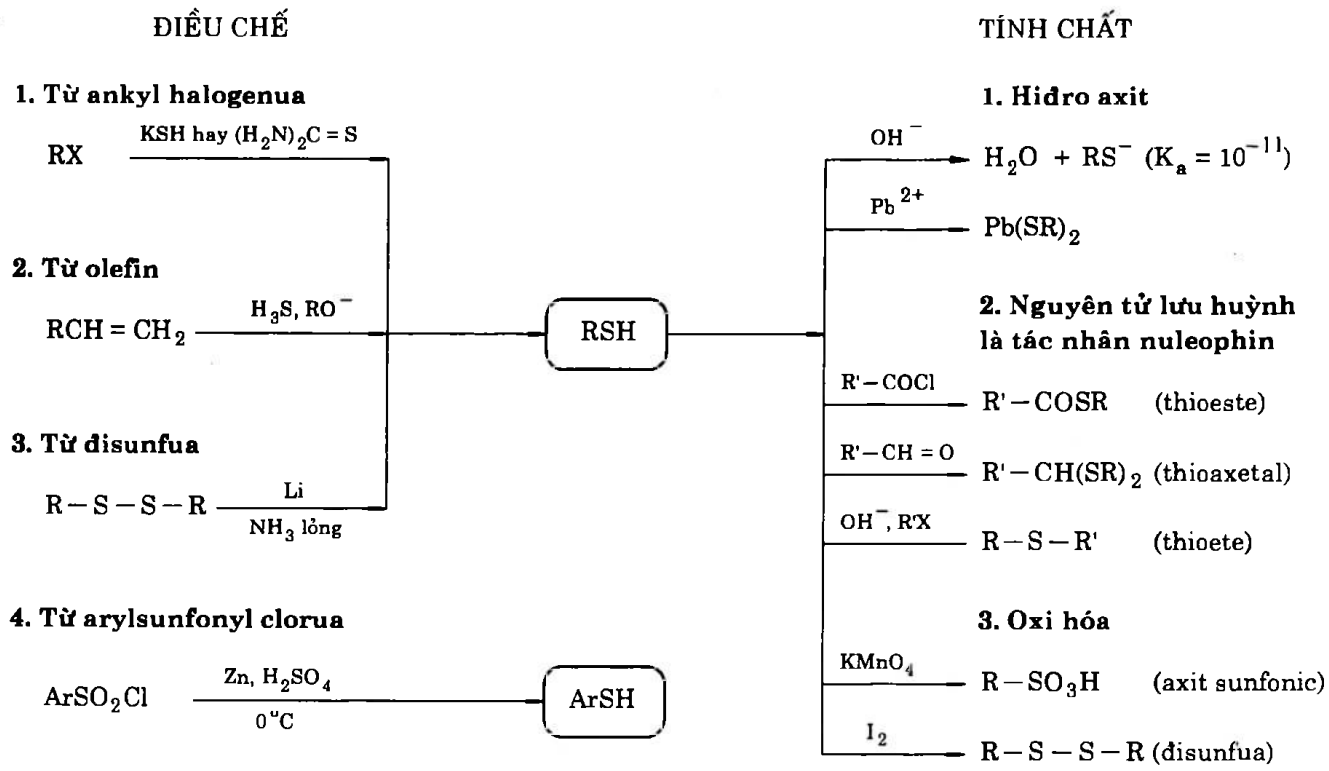
TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC ANCOL



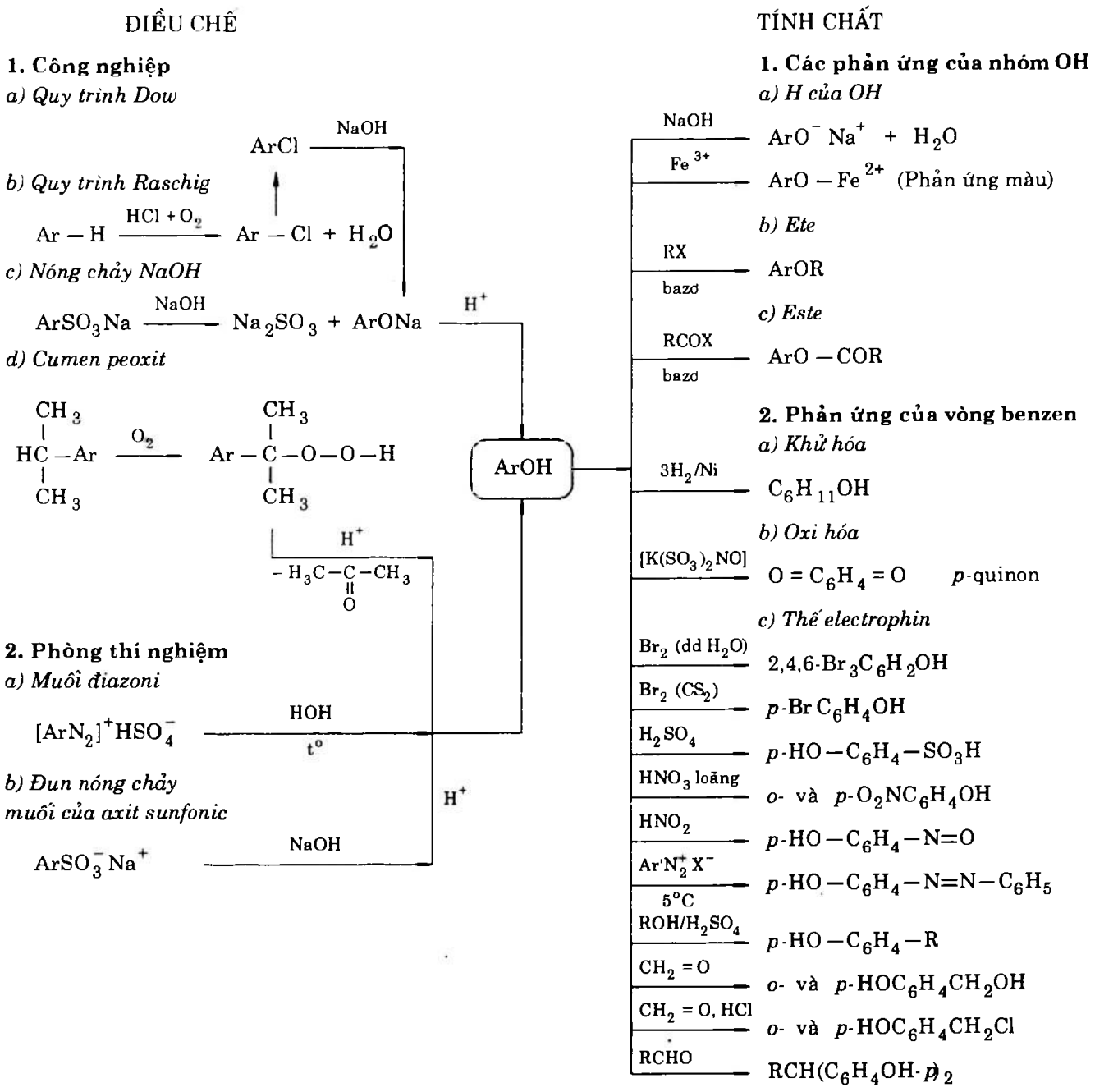
TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC GLICOL



TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC THIOL



TÓM TẮT VỀ HÓA HỌC PHENOL



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tống Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại // Cơ sở Hóa học Hữu cơ, NXB Đại học và Trung học Chuyên nghiệp, Tập I, **1976** ; Tập II, **1980**
2. Trần Quốc Sơn // Cơ sở lý thuyết Hóa Hữu cơ, NXB Giáo dục. Tập I, (in lần thứ hai) **1982** ; Tập II, **1979**
3. Đặng Như Tại // Cơ sở hóa học lập thể , NXB Giáo dục, Hà Nội, **1998**
4. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà // Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, NXB Giáo dục, Hà Nội, **1999**
5. Nguyễn Đình Triệu // Các phương pháp phân tích Vật lý và Hóa lý, Tập I, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, **2001**
6. R.T. Morrison and R.N. Boyd // Organic Chemistry, 5th ed., New Delhi : Printice-Hall of India, **1989**
7. George H. Schmid // Organic Chemistry. Copyright by Mosby – Year Book, Inc., **1996**
8. William H. Brown, Christopher S. Foote // Organic Chemistry, 2th ed., Saunderns College Publishing, New York, **1998**
9. F.A. Carey // Organic Chemistry, 6th ed., University of Virginia, **2006**
10. S.N. Eğe // Organic Chemistry : Structure and Reactivity, 4th ed., Houghton Mifflin, **1999**
11. T.W.G. Solomons and C.B. Fryhle // Organic Chemistry ,8th ed., Wiley, **2003**
12. L.G. Wade, Jr. Organic Chemistry, 4th ed., Prentice – Hall, **1999**
13. G. Marc Loudon // Organic Chemistry, 3th ed., The Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc. New York, **1995**
14. A. William Johnson // Invitation to Organic Chemistry, Johnes and Bartlett Publishers, Inc., **1999**

15. R.O.C. Norman, J.M. Coxon // Principles of Organic Synthesis, 3th ed., Blackie Academic and Professional, London, New York, Tokyo, **1995**

16. Paul Arnaud // Chimie organique, 16e édition, Dunod, Paris, **1997**

17. Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers // Organic Chemistry, Oxford University Press, **2001**

18. George A. Olah, Arpad Molnar // Hydrocarbon Chemistry, 2th ed., Wiley – Interscience, New Jersey, **2003**

19. Christine Willis and Martin Willis // Organic Synthesis, Oxford Science Publications, **1995**

20. Michael North // Principles and Applications of Stereochemistry, Stanley Thornes (Publishers) LTD United Kingdom, **1998**

21. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин // Органическая химия, Изд. Московского университета Часть 1 и 2, **1999**

22. P.Y. Bruice // Organic Chemistry, 4th ed., Wiley – Interscience, **2003**

23. R.J. Fessenden, J.S. Fessenden // Organic Chemistry, 5th ed., Brooks/Cole Publishing Company. Pacific Grove California, **2003**

24. J.G. Speight // The chemistry and technology of petroleum, 2th ed., Marcel Dekker, Inc., **1991**

25. E.L.Eliel, S.H. Wilen and L.N.Mander // Stereochemistry of Organic Compounds, Wiley, **1994**

26. Jerry March // March's Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structures, 6th ed., Wiley – Interscience, New York, **2007**

27. The New Encyclopedia Britannica. Founded 1768, 15th edition, **1998.** Printed in U.S.A.

28. The Encyclopedia Americana. First published in 1829. Printed and manufactured in the U.S.A., **2002**

MỤC LỤC TRA CỨU

Acoron, 157
Acrolein, 66, 670
Acrylonitrin, 263, 576
Adamantan, 167
Adrenalin, x. Epinephrin
Alanin, 450
Alen, 180, 241-248
Alyl clorua, 521, 526, 562, 576
Amoni xianat, 2
Amoniac, 48, 81, 83, 96-97, 245, 288-289, 430
Amylen, x. Penten
Ancol, 704
- alylic, 526, 634, 670-671
- isoamylic, 668, 708
- benzylic, 108, 317, 526, 633, 669
- *tert*-butylic, 633,668
- etylic, 8, 105, 264, 617-618, 633, 652
- laurylic, 668
- metylic, 633
- mirixylic, 668
- neopentylic, ???
- propacgylic, 668
- propylic, 633
- vinylic, 670
- xetylic, 668

Ancolat (ankoxit), 163, 248, 641-642
Anđehit acrylic, x. Acrolein
Anđehit salixylic, 56, 692, 700
Andơ K., 254
Anđrianop K.A., 622
Anđrostenol, 463
Anetol, 723
Ánh sáng phân cực phẳng, 430
Anilin, 10, 63, 315-317, 330, 547, 690
Anion, 97
Anion gốc, 101, 292, 351, 583-584
Anisol, 315-317, 710, 714, 713-718
Ankađien, 241, 616
Ankan, 111...
Anken, 170 ...
Ankenoxit, x. Epoxit
Ankenyl, 175, 293-294, 353, 522, 526, 582, 585
Ankin, 281...
Ankyl, 60, 64-66, 78 ...
Ankyl hóa, 114, 238, 289, 303...
Ankylidenphotphoran, 613
Annulen, 383, 387-388
Antranol, 678, 704
Antraxen, 376-380, 388, 549, 678
Antrol, 678
Aren, 309, 318, 356, 359, 403, 473
Areniuyt S., 76
Aspirin, 693
ATP (adenosine triphosphate), 728
S-Adenosylmethionine, 728
Atphan, 401, 425
Atphanten, 397-398
Aureomixin, 381
Aurin, 364
Axenaphtilen, 202
Axetilen, 46-47, 281-287, 302, 304
Axetilua, 287-290
Axeton, 12, 239, 264, 273, 296, 304, 530 ...
Axetophenon, 315, 332
Axetyl clorua, 339
Axit
- abietic, 279
- ankylphotphonic, 614
- benzensunfonic, 322, 332
- chrysanthemic, 164
- cứng, 86
- đietylphotphinic, 616
- etylphotphonic, 616
- etylenđiaminođiisopropylphotphonic, 619
- fumaric, 432
- galic 702
- lactic, 92, 437, 439-441, 447, 454
- laurinic, 301
- maleic, 256, 432
- 2-metylxiclopropancacboxylic, 139
- mềm, 86
- naphtalensunfonic, 374-375
- naphtenic, 165, 396
- peaxetic, 221-223
- pebenzoic, 221-223
- pefomic, 221, 223
- pentanoic, 301
- photphinic, 610, 614
- photphinơ, 610
- photphonic, 610, 614, 617
- photphonơ, 610
- photphoric, 610, 618, 621
- photphorơ, 610, 617
- prostanoic, 165
- steculic, 167, 187
- tactric, 1, 434, 437, 446-447...
- triflopeaxetic, 222

Axit và bazơ cứng và mềm 86
Axyl hóa benzen, 326
Azobenzen, 101
Azulen, 386

Bacton, 558
Bán kính Van de Van, 53, 57, 437
Bảo toàn đối xứng obitan, 259
Bazơ cứng, bazơ mềm, 86
Bazơ liên hợp, 82-84, 87, 287-288
Bazơ Trogie, 460
Bậc cacbon, 112, 521
Bậc hiđro, 112
Bậc phản ứng 74, 75
Becgiuyt F., 424
Beczeliuyt J., 1
Benzal clorua, 354
Benzaurin, 364
Benzen, 309...
Benzotriclorua, 354
Benzophenon, 360, 613, 669
Benzoquinolin, 377
Benzoquinon, 377, 700-701
Benzothiophen, 395
Benzoyl peoxit, 349
Benzpiren, 382
Benzyl bromua, 317
Benzyl clorua, 354, 376, 526
Biến thể raxemic, 196, 452, 501, 536
Binaphtyl, 376
Biphenyl, 316, 359, 580
Biphenylen, 359, 549
Bisabolen, 278
Bixiclo [2.2.1] heptan, x. Norcamphan
Bixiclo [2.2.2] octan, 159
Bocnan, 276-277
Bombicol, 671
Boran, 212-214
Brao H.C., 212
Brombenzen, 317, 526, 563-564
Butan, 111, 118, 137, ...
Buta-1,3-đien, 65, 161, 249, 264, ...
But-1-en; but-2-en, 176, 182, 184, 189, ...
But-1-in; but-2-in, 283-285, 291
Butlerop A.M., 2
Bức xạ điện từ, 465, 470, ...
Bước sóng, 267, 466, ...

Cacbanion, 96
Cacbazol, 396
Cacben 94, 98, ...
Cacbon
- bậc một, bậc hai, bậc ba, 112, 123, 521, 632
- bất đối xứng, 436
- đisunfua, 136, 374, 577

Cacbocation, 47, 50, 65, 87, 94-98, 193, 197, ...
Cacodyl, 630
Cacvacrol, 275, 700
Cacvon, 275, 447
Cadinen, 278
Camphan, x. Bocnan
Camphen, 277
Campho, 16, 167, 244, 276-277, 434-435, 700
Camptothexin, 462
Can R.S., 178
Canxi cacbua, 302, 391
Cao su
- Buna N, 263
- Buna S, 263
- lưu hóa, 263
- thiên nhiên, 262-266, 271
- tổng hợp, 3, 230, 262-262, 418

Capillin, 305
Caran, 275-276
Caron, 276
Caroten, 280-281
Carotenoit, 280, 613, 709
Catechol, 700
Cation benzyl, 517
Cation tropili, 385-386
Cấu dạng, 115
- anti, 150, 445, 556
- *n*-butan, 118
- đối, 118, 149, 443, 445, 556
- ghế, 145-156, 167, 501-502, 557
- khuất, 118, 149
- lệch (*syn*), 118, 148-151
- nửa ghế, 148, 240
- propan, 117
- *s-cis*, *s-trans*, 250, 255
- thuyền, 146-148
- xen kẽ, 116-118
- xiclohexan, 144
- xoắn, 144, 147-148

Cấu hình, x. đồng phân
Cấu tạo phân tử, 12
Cấu trúc, 16-17,...
Chất dien, 254
- dienophin, 254
- đối quang, x. đồng phân đối quang
- electrophin, x. tác nhân electrophin
- khơi mào, 125
- nucleophin, x. tác nhân nucleophin
- phản ứng, 106
- quang hoạt, 434
- xúc tác, 79
- xúc tác enzim, 80, 91
- xúc tác Ziglơ-Natta, 239

Chì azidua, 707
Chì tetraetyl, 587
Chỉ số
- khúc xạ, 11-12
- octan, 403, 406, 408...
- xetan, 417, 425

Chiết, 7-10
Chiều của phản ứng hóa học, 73
Chuyển vị cacbocation, 714
Chuyển vị pinacol, 672

Chưng cất, 8
- áp suất thấp, 8
- lôi cuốn hơi nước, 8
- phân đoạn, 8
Clobenzen, 526, 546-547, ...
Cloetan, 561, 564, 569
Cloetilen, 555, 576
Clometan, 520-521
Clorofom, 521, 549, 576-577
Cloropren, 263, 299, 304
Clorua
alyl –, 521, 526, 562, 575-576
benzyl –, 524, 526, 562, 572
tert-butyl –, 521, 544
etyl –, 522, 562, 575
etylen –, x. Đicloeten
metyl –, 520-522, 526, 575-576
metylen –, x. Điclometan
neopentyl –, 593
vinyl –, 521, 526, 563, 573, 576, ...
Clotoluen, 572
Conglomerat, x. hỗn hợp raxemic
Congretxan, 168
Cori E.J., 134
Coronen, 382
Công thức
- chiếu Fisơ, 440
- chiếu Niumen, 115-117, 143-150, 439
- cộng hưởng, 26
- Kekule, 309
- Liuyt, 19, 22-23, 26-27
- nguyên, 15
- phân tử, 15-17
- phối cảnh, 115, 438, 443, 446
Cộng
- electrophin, 192-193, 201, 205, 209, 229
- gốc, 215
- nucleophin, 287, 298
Cộng hợp đóng vòng, 247
Cơ chế phản ứng
- aryn, 545, 547-549
- A_E, 201-202
- A_N, 106
- A_R, 350
- dị li, x. Phản ứng ion
- đồng li, x. Phản ứng gốc tự do
- E1, 550
- E2, 550
- E1cb, 559
- gốc tự do, 109
- ion, 195
- S_E, 319
- S_N1, 560, 563, 565, ...
- S_N1Ar, 545
- S_N2, 528
- S_Ni, 539
Crackinh
- ankan, 132
- nhiệt, 402
- xúc tác, 132, 234, 404
Crap I.M., 324
Cresol, 680, 684, 696, 699-700
Crizen, 357, 381
Cuban, 168
Cumen, 355
Cumulen, 241-244

Dải hấp thụ, x. vân hấp thụ
Dạng
- *erythro*, 442
- *meso*, 445
- *threo*, 442
Danh pháp cấu hình, 448-451
- *cis-trans*, 176-177
- *D-L*, 448-449
- *R-S*, 449-451
- *Z-E*, 177
Dao động
- biến dạng, 471-473
- hóa trị, 471-474
Dãy đồng đẳng, x. Đồng đẳng
Dẫn xuất halogen, 520
Dẫn xuất của xiclohexan, 160
Dầu bôi trơn, 400-402, 414, ...
Dầu điezen, 402, 417, 425
Dầu đốt (dầu FO), 417
Dầu hỏa, 401-402, 414-417
Dầu mỏ, 391
nguồn gốc –, 391
thành phần –, 392
Dầu nặng, 398, 400-403, 423-424
Dầu nhẹ, 398, 424
Dầu thô, 391-406
Dầu trung bình, 398
Dung môi phân, 533, 535, 544, 568

Đá dầu, 423
Đá nhựa, 423
DDT, 576
Đecalin, 157
Đehidrat hóa, 639, 652
Đehidro hóa, 652
Đehidrohalogen hóa, 218, 231-233
Đeoxophylloerythroetioporphyrin, 392
Điamantan, 168
Điankyl đisunfua, 396
Điazoankan, 99
Điboran, 212
Đibromsilan, 623
Điclobenzen, 318
Điclodiflometan, 573, 579
1,2-Đicloetan, 569

Đicloeten, 177
Điclometan, 521
Đien, 174, 241, 254, 308
Đien liên hợp, 180, 218
Đienophin, 247, 254-257, ...
Đietyl ete, 643, 652, 712-713, 718, 721-722
Đietyl kẽm, 599
Đietyl peoxit, 718
Đietyl sunfua, 395
Đietyl thuỷ ngân, 599
Điểm quy chiếu, 482
Điện tích quy ước, 23, 25
Đihiđrophenantren, 380
Đimetylalen, 243
1,2-Đimetylxiclopentan, ???
1,2-Đimetylxiclohexan, 152-153, 155
Đinxơ O., 254
Đioxan, 725
Đioxin, 725
Điphenyl, x. Biphenyl
Điphenylaxetilen (tolan), 367
Điphenylbutađiin, 367
1,2-Điphenyletilen (stinben), 365
Điphenylmetan, 360
Điphenyl thuỷ ngân, 602, 604
Đispalua, 268
Đitecpen, 279
Đixianaxetilen, 376
L-Đopa, 458
Đopamin, 459
Độ âm điện, 21-22, 25-26, ...
Độ chuyển dịch hóa học, 481-486, 503-506
Độ dài liên kết, 36, 39, 43, 53
Độ khúc xạ phân tử, 11-12
Độ hơn cấp, 177-179
Độ quay cực, x. Quay cực
Đối quang, 433, 436-448
Đồng đẳng, 111
Đồng phân
- alen, 180, 243, ...
- cấu dạng, 119, 139, 150-152
- cấu tạo, 17
- *cis*, 175-177, ...
- đối quang, 436-442, 448
- *endo*, 258
- *exo*, 258
- hình học, 176-177, ...
- hỗ biến (tautome), 18
- không gian, 19
- lập thể không đối quang, 432, 441, 555
- mạch cacbon, 17
- *meta*, 309
- nhóm chức, 18
- *ortho*, 309
- *para*, 309
- quang học, 433
- *s-cis*, 250
- *s-trans*, 250
- spiran, 157
- *trans*, 176
- vị trí nhóm chức, 17

Đồng phân hóa, x. Phản ứng
Động hóa học, 84
Đơbai Peter, 22
Đơ Brơi L., 32
Đuplet, 491, 498

Enol, 275, 296-298
Entanpi, 69, 126, 140-141
Entropi, 69
Epiclohiđrin, 718
Epinephrin, 728-729
Epoxi hóa anken, 220-221
Epoxit, 221-223, 664, 709, 724
Este silixic, 709
Etan, 43, 112-113, ...
Etanal, x. Anđehit axetic
Etanol, x. Ancol etylic
Etanthiol, 672
Ete, 632, 709
- alylic (alyl ete), 718-719
- crao, 729
- etylic, x. Đietylete

Eten (etilen), 44, 237, 254
Etenol, x. Ancol vinylic
Etilenoxit, 222, 237-238
Etin, x.Axetilen
Etinylestrađiol, 305
Etyl asin, 628
Etylbenzen, 317, 337, 354
Etyliđen (gốc), 115
Etyl magie bromua, 629
Etylmecaptan, x. etanthiol
Etyl natri, 583
Etyl orthofomiat, 596
Eugenol, 723

Facnesol, 278
Facnesyl bromua, 280
Falcarinon, 305
Fenestran, 168
Feroxen, 385
Fisơ E., 440, 448
Floaxetophenon, 316
Fluoren, 360, 369
Freon, 573, 579
Friđen C., 324
Fuchsin (rosanilin), 364
Fukui K., 259
Fulleren, 388
Funven, 368

Gan, 7
Geraniol, 272
Giản đồ năng lượng của benzen, 313
Glicol, 674
Glixerandehit, 449
Glixerin trinitrat, 706-707
D-Glucozơ, 449
Góc liên kết, 40, ...
Góc nhị diện, 117
Góc quay cực, x. Quay cực
Gốc, x. Nhóm
Gốc cacbo, x. Gốc tự do
Gốc hiđrocacbon no đa hóa trị, 115
Gốc tự do, 30, 47, 89, 94-95, 122, 124, 131
Gốc (nhóm) alyl, 175
Gốc (nhóm) vinyl, 175
Grinha V., 585-587
Gutta-percha, 263, 366

Halogen hóa, 125-127, 320
Hàm sóng, 32
Hàm trạng thái, 69, 73
Haxen O., 149
Hauôt W.N., 379
Hằng số
- cân bằng, 70
- điện môi, 544
- Hammet, 347
- tương tác spin-spin, 319, 490, 496
- σ và ρ, 343

Hấp phụ, 88
Hấp thụ hồng ngoại, 470-472
Helixen, 381
n-Heptan, 138
Hexabenzocoronen, 382
Hexaclophen, 360
Hexacloxiclohexan, 350, 577
Hexahelixen, 381
Hexan, 138
Hexanal, 298
Hexaphenyletan, 361-362
Hexa-1,3,5-trien, 249, 266-267
Hexaxen, 357, 381
Hexen, 184
Hệ vòng
- có cầu nối, 158
- diamantanoit, 167
- giáp, 157
- spiran, 157

Hiđrat hóa, 206-209
Hiđrinđan, 158, 368
Hiđro bo hóa
- anken, 211
- ankin, 297

Hiđro hóa, 218, 281, 291
Hiđro vinylic, 176, 192
Hiđrocacbon
- không no, 170
- no, 111
- thơm, 309
- thơm không vòng benzen, x. Hợp chất thơm không vòng benzen
- thơm đa vòng có cầu nối, 367
- thơm đa vòng giáp cạnh, 368
- vòng no, x. Xicloankan

Hiđropeoxit, 699, 718, 726
Hiroquinon, 678, 680, 701-702
Hiệu ứng
- cảm ứng, 59
- đồng vị, 109
- Kharasch, 215
- không gian, 67
- liên hợp, 62
- nhóm thế, 183, 328, 334
- qua nhân, x. sức căng Preloc
- siêu liên hợp, 65
- trường, 61

HOMO, 192-193, 260-261
Hóa học lập thể, 432
Hoạt hóa, 325-326, ...
Hopman R., 259
Hỗ biến, x. Tautome
Hỗn hợp raxemic, 453-455
Hợp chất
- béo, 5
- cơ antimon, 630
- cơ asen, 628
- cơ kẽm, 598
- cơ kim, 582, 605
- cơ lithi, 583, 597
- cơ magie, 584, 590, 602
- cơ natri, 597
- cơ nguyên tố, 582
- cơ phi kim, 610
- cơ photpho, 610
- cơ silic, 622
- cơ thiếc, 603
- cơ thủy ngân, 601
- dị vòng, 5
- đồng vòng, 5
- không vòng, 5
- raxemic (raxemat), 454
- thơm, x. Hiđrocacbon thơm
- thơm không vòng benzen, 383
- vòng béo (vòng no), 181

Ibuprofen, 463
Ichthyotherol, 305
Inđan, 368, 394
Inđen, 368
Inđol, 396
Inđolin, 396

Ion
- bromoni, 195-198
- cacboni, x. Cacbocation
- gốc, 101
- nitroni, 364
Iodofom, 576-577
Ionon, 273, 280
Ipsenol, 262
Isobutilen, x. 2-Metylpropen
Isoeugenol, 723
Isooctan, 406, 415
Isopentan, 111, 119, 409, 411
Isopren, 264-266, 270
Isoprenoit, 270
Isopropylbenzen, x. Cumen
Isopropyliden (gốc), 115

Kekule A., 2, 309
Kết tinh lại, 7
Kết tinh phân đoạn, 456
Khí chua (sour gas), 428
Khí đồng hành, 393, 428, 431
Khí hóa lỏng, 428
Khí mỏ dầu, 393, 428
Khí ngọt (sweet gas), 428
Khí ngưng tụ, 428
Khí than ướt, 424
Khí thiên nhiên, 391
Không trùng vật - ảnh, 436-437
Khống chế động học, 252
Khống chế nhiệt động học, 252
Khơi mào mạch, 125-126, 262
Kroto H.W., 388

Lai hóa, 42
- sp, 51, 54, ...
- sp^2, 31, 44, ...
- sp^3, 31, 44, ...
Lăng kính Nicon, 433-434
Liên kết, 19
- axial, 145
- ba, 170, 212, 281
- bội, 170, 284
- cho nhận, 50
- cộng hóa trị, 19
- đôi, 27, 40, 170, ...
- đôi liên hợp, 180, 243, ...
- đôi liền, 242-243
- đơn, 40
- equatorial, 145
- hiđro, 49, 54, 636
- hiđro liên phân tử, 55, 679
- liên kết hiđro nội phân tử, 56
- ion, 19
- phân cực, 53, 57, 59
- phối trí, 50, 90, 102
- trong nước, 47
- trong amoniac, 48
- trong hiđro halogenua, 49
- Van đe Van, 57
- π, 170
Limonen, 274, 433, 463
Linalool, 272, 463
Lindan, 578
Liuyt G. N., 2, 20, 226, 230
Lục malachit, 364
LUMO, 192-193, 260-261
Lực axit và lực bazơ, 82
Lực nucleophin, 104
Lycopen, 281, 476

Maccopnhicop V., 203
Mặt phẳng đối xứng, 436-437, 444-445, 448
Mecaptan, 671
Menthan, 166, 273
Menthol, 274
Menthon, 275
Metaloxen, 385
Metan, 136
Metanol, x. Ancol metylic
Metoxit, 532, 533, 543
Metylaxetilen, 587
Metylbutadien, x. Isopren
Metyl cadmi clorua, 583
Metyldopa, 464
Metylen clorua, x. Điclometan
Metyl magie bromua, 583
2-Metylpropen, 176, 184
Miaxen, 271
Micomixin, 248
Modhephen, 279
Molozonit, 226
Momen lưỡng cực điện, 22
Monotecpen, 271
Mô hình khối cầu đặc, 40, 116, 145, 437-438
Mô hình khối cầu - thanh nối, 40, 116, 143, 145-146, 437-438
MTBE (metyl *tert*-butyl ete), 666

NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide), 656
Naphtalen, 370-375, 379
Naphtaxen, 357, 381
Naphten, 393-394, 398, 402-403, ...
Naphtol, 678, 687-688, 703-704
Naphtoquinon, 703
Natri amoni tatrat, 454-455
Natri axetilua, 587
Năng lượng
- dao động, 467
- electron, 467
- hoạt hóa, 68, 76, ...

- liên kết, 54
- phân li, 122-124, 525
- quay, 467
- thơm hóa, ???
- tự do, 70
NBS (N-bromosuccinimide), 200, 217, 571
Neopentan, 111, 119
Nerol, 272
Nerolidol, 278
Nhexmeianop A., 582
Nhiên liệu, 398, 400, ...
Nhiệt độ nóng chảy, 11
Nhiệt độ sôi, 11
Nhiệt động học, 69
Nhiệt hiđro hóa, 184, 311-312
Nhóm axyl, 326
- axetyl (etanoyl), 326, 336
- benzoyl, 326
- fomyl (metanoyl), 326
- metylen hoạt động, 236
- propanoyl, 326
Nhóm thế loại một, loại hai, 375
Niken Raney, 218
Ninhiđrin, 369
Nitren, 100
Nitro hóa ankan, 131
Nitro hóa hợp chất thơm, 322
Nitrobenzen, 317, 322, ...
Nitrometan, 137
Nitronaphtalen, 371
Nitrophenol, 678-680
Nitrosyl clorua, 214-215
Noben A., 702
Nonan, 112, 120
Norbocneol, 159
Norcapillen, 305
Noyori R., 458

Obitan
- liên kết, 38-40
- nguyên tử, 33-34
- phân tử, 36, 313
- phản liên kết, 38-40
Ocimen, 271, 272
Octa-1,3,5,7-tetraen, 267
Octan, 112, 120
Olefin, x. anken
Oligome hóa, x. Trùng hợp
Oxetan, 724
Oxi hóa
- ancol, 653
- anken, 220, 660
Oximecuri hóa - đemecuri hóa, 210, 660
Oxiran, x. Epoxit
Ozonit, 226-227
Ozon phân, 226

Parafin, 392, 403, ...
Paulinh L., 21, 25-27
PCB (polychlorinated biphenyls), 580
PCC (pyridinium chlochromate), 655
PDC (pyridinium dicromate), 655
PE (polyethylene), 237-238
Peaxit, 221-222
Pedecxen C.J., 729-730
Pefloetilen, x. Tetrafloetilen
Penicillamin, 464
Pentan, 111-112, 120, 137
Pentaxen, 357, 381
Pent-1-en, 183-184, 190
Pent-2-en, 176, 184-185, 190
Peoxit benzoyl, x. Benzoyl peoxit
Phản hoạt hóa, 325, 328, ...
Phản ứng
- ankyl hóa, 324, 410
- axyl hóa, 326
- brom hóa, 217, 320
- chuyển vị, x. Chuyển vị
- clo hóa, 321
- cộng, 105-106
- cộng hợp *anti*, 197
- cộng cacben, 253
- cộng hợp đóng vòng peri, 258
- cộng electrophin, 192, 245, 293
- cộng gốc, 215, 246
- cộng nucleophin, 106, 298
- cộng hợp *syn*, 197
- đi li, 102
- đặc thù lập thể, 195
- đehalogen hóa, 233
- đehiđrat hóa, 233
- đehiđro hóa, 233
- đehiđrohalogen hóa, 231
- đime hóa và trime hóa, 229
- đồng li, x. Phản ứng gốc tự do
- đồng phân hóa, 408, 413
- gốc tự do, 102
- hiđrat hóa, 206-207
- hiđro hóa, 218
- hiđro bo hóa, 213
- hiđrohalogen hóa, 202
- hiđroxyl hóa, 222
- hữu cơ, 94, 101
- ion, 102
- iođ hóa, 321
- khử hóa, 236
- ngưng tụ axyloin, 162
- nitro hóa, 329, 689
- oligome hóa, 299
- oxi hóa, 192, 220-221
- ozon phân, 227
- sunfo hóa, 322-323, 374, 691
- sunfoclo hóa, 130

- tách, 105, 549
- thế, 105
- thế electrophin, 106, 320, 685
- thế gốc, 122, 349
- thế nucleophin, 86, 106, 527
- thuận nghịch, 322, 378
- trao đổi, 257
- trùng hợp, 261

Phản ứng mang tên người
Blomki (điều chế xeton vòng), 163
Claisen, 718
Cori - Haoxơ, 134
Dieckmann (điều chế xeton vòng), 161
Đinxơ - Anđơ, 254
Friđen - Crap, 324
Grinha, 585
Hofmann, 236
Konbe, 135
Konbe - Schmit, 693
Preloc - Ston, 162
Raimơ - Tieman, 692
Refomatski, 599
Ruzicka (điều chế xeton vòng), 270
Uyliêmxơn, 710
Vittic, 236
Vuyêc, 134
Vuyêc - Fittic, 353
Ziglơ (điều chế xeton vòng), 164

Phát triển mạch, 125, 262
Phân cắt dị li, 105
Phân cắt đồng li, 105
Phân cực kế, 434
Phân loại các hợp chất hữu cơ, 4
Phân loại phản ứng, 101
Phân mảnh, 513
Phân tích cấu dạng, x. Cấu dạng
Phân tích hữu cơ, 10-14
Phân tích nguyên tố, 14
Phân tử khối, 15
Phelanđren, 274
Phenantren, 379
Phenol, 315, 317, 678
Phenolfomanđehit, 694
Phenolphtalein, 365
1-Phenyletylamin, 456
Phenylaxetilen, 356
2- Phenyletanol, 636, 669
Pheromon, 268-269, 272, 291
Phlorogluxinol, 703
Photphacon, 618
Photphin, 607, 611

Phổ
- cộng hưởng từ hạt nhân, 465, 475, 477
- dao động, 469
- electron, 466, 469
- hồng ngoại, 465, 469-470
- khối lượng, 513
- tử ngoại - khả kiến, 318, 465, 469, 474

Phức chất hoạt động x. Trạng thái chuyển tiếp
Phức π, 605
Phức σ, 319, 321-324
Phương pháp phổ, 465
Phương trình Hammet, 340
- Tap, 346

Pinacol, 676-677
Pinan, 276
α-Pinen, 276
β-Pinen, 276
Piran, 713
Piren, 356, 358, 382
Pirocatechol, 678, 680
Pirogalol, 702-703
Pixen, 357, 381
Polien, 241
Polien liên hợp, 249
Poliisobutilen, 230
Poliisopren, 263-265, 271
Polime, x. Trùng hợp
Polime hóa, 406
Poliol, 674
Polistiren, 356
Polivinyl clorua (PVC), 295
Porphin, 396-397
Porphyrin, 396-397
Prisman, 168
Propa-1,2-đien, x. Alen
Propan, 112, 117, 120, 171
Propanol, x. Ancol propylic
Propelan, 168
Propen (propilen), 238
Isopropylbenzen, x. Cumen
Prostaglanđin, 165-166
Pseuđoionon, 273
Pulegon, 275
Pyrethrin, 164-167
Pyriđin, 396, 415
Pyrol, 396-397

Quartet, 490
Quay cực, 435, 445, ...
Quinhiđron, 702
Quinolin, 446
Quy tắc Bactơn, 558
- bốn trung tâm, 555, 556
- Bret, 188
- Hopman, 232
- Hucken, 384
- Hund, 34
- isopren, 270
- Maccopnhicop, 203
- thế ở nhân thơm, 328
- Zaixep, 232, 554

Quy trình Fisơ - Trop, 424

Raxemat, x. Hợp chất raxemic
Râulen F.S., 579
Refominh xúc tác, 412
Ruzicka L., 270

Sabachie P., 136
Santalen, 279
Sarin, 620
Sắc kí, 9
Sắc kí khí - khối phổ, 517
Sesquitecpen, 278
Silan, 623
Silanol, 627
Silicon, 627-628
Số lượng tử, 34
Số oxi hóa của cacbon, 659-660
Spiran, 157
Squalen, 271, 280
Srođingơ E., 32
Stinben, 365
Stinbestrol, 703
Stiren, 176, 199, 315, 317, 355
Sunfo hóa, 322
Sunfoclo hóa, 130
Sức căng Bayơ, 142
Sức căng góc, x. Sức căng Bayơ
Sức căng Pitze, 148
Sức căng Prelog, 56

Tabun, 620
Tác nhân ankyl hóa, 324
- Collin, 654
- Electrophin, 103
- Nucleophin, 103
- phản ứng, 103
- quang hoạt (tác nhân tách đối quang), 455-456

Tán sắc quay, 157
Tắt mạch, 125-126
Tâm đối xứng, 436-437, 445
Tần số, 465
Tecpen, 270
Tecpenoit, 270
Tecpineol, 275-276
Teflon, 578
Ter-phenyl, 356
Tetraclosilan, 624-625
Tetraetyl chì x. Chì tetraetyl
Tetrahidrofuran, 212
Tetralin, 370, 394
Tetrametoxisilan, 627
Tetramixin, 381
Tetratecpen, 280
Tetraxiclin, 281
Thalidomit, 464
Thăng hoa, 7
Thiol, x. Mecaptan
Thiophot (Parathion), 619
Threozơ, 449
Thuốc quang hoạt, 463
Thuốc thử Luca, 647
Thủy ngân funminat, 707
Thuyết axit-bazơ, 84
- cacbon tứ diện, 436
- cấu tạo hóa học, 2
- chuyển dịch proton, 80
- phức hoạt động x. Thuyết trạng thái chuyển tiếp
- trạng thái chuyển tiếp, 77
- va chạm, 76

Thymol, 274-275
Tỉ khối, 11
Tiên đề Hammon, 130
Tiểu phân trung gian, 94
Tím tinh thể, 364
Tín hiệu NMR, 479, 482
Tính axit của ankan, anken, ankin, 287
Tính chất phổ của anken, 191
- của ankin, 285
- của benzen, 318

Tính không trùng vật - ảnh (chirality), 437
- nucleophin, 104, 543
- quang hoạt, 434
- thơm, 319, 335, 373, 383, ...

Tolan, x. Điphenylaxetilen
Toluen, 316-319, 328-330
p-Toluensunfonat ???
Tosylat, 643, 645, 665
Tốc độ phản ứng, 74
Tốc độ phần, độ chọn lọc, 337
Tốc độ tương đối, 339-340
Tổng hợp amoniac, 430
Tổng hợp bất đối xứng, 458
Tổng hợp
- hóa học, x. Phản ứng
- metanol, 430
- toàn phần, 16

Trạng thái chuyển tiếp, 255-259
Trị số R_f, 10
Triamantan, 168
Triclometan, x. Clorofom
Triclosilan, 611
Trietylasin, 629
Trietyl photphit, 614
2.2.3-Trimetylbutan (triptan), 411
Triiođmetyl, x. Iođofom
2,4,6-Trinitrotoluen, 316
Triphenylcacbinol, 361
Triphenylmetan, 361
Triphenylstibin, 630
Triplet, 489
Triptan, 411
Triptixen, 377

Tritecpen, 280
Tropili, x. Ion
Tropolon, 384
Trotyl, x. Trinitrotoluen
Trung tâm bất đối, 441, 443
Trùng hợp, x. Phản ứng
Trường hiệu dụng, 478
Tuyttan, 168
Tương tác spin-spin, 487, 496

Utoat R.B., 259
UV-VIS, 474
Uynkinxơn G., 385

Valac O., 270
Van Hôp J.H., 436
Vân hấp thụ, 469-470
Vân ngón tay, 470-471
Vinyl axetat, 297, 670
Vinylaxetilen, 264, 299, 304
Vinylbenzen, x. Stiren
Vinyl boran, 297-298
Vinyl clorua (cloeten), 295, 521, 526, 573
Vinyl lithi, 583
Vinylxianua, x. Acrylonitrin
Vitamin A, 279
Vittic G., 236
Vũ khí hóa học, 620
Vuêlơ F., 2

Xăng, 414
Xen phủ, 170-171
Xetan, 138
Xibeton, 463
Xicloankan, 138
Xicloanken, 186, 240
Xicloankin, 281-282
Xiclobutađien, 267
Xiclobutan, 139-143
Xiclobuten, 186, 239
Xiclođecan, 141, 155
Xiclođexen, 188, 240
Xicloheptan, 141, 155
Xiclohepten, 188, 240
Xiclohexadien, 311, 350
Xiclohexan, 139
Xiclohexanol, 635, 668
Xiclohexatrien, x. Benzen
Xiclohexen, 173, 240
Xiclononan, 141, 155
Xiclononin, 281-282
Xicloocta-1,3-đien, 241
Xiclooctan, 141, 155
Xiclooctatetraen, 174
Xicloocten, 188, 240
Xiclooctin, 281-282
Xiclopenta-1,3-đien, 258, 267
Xiclopentađienyl, anion, 383, 385
Xiclopentan, 139-141, 144, 165
Xiclopentanon, 165
Xiclopenten, 240
Xiclophan, 355, 367-368
Xiclopropan, 140-143, 160, 164
Xiclopropen, 187, 239
Xiclopropenon, ???
o-Xilen, 315, 412, 415
m-Xilen, 315, 412, 415
p-Xilen, 315, 412, 415
Xitral, 272
Xitronelal, 273
Xitronelol, 272
Xúc tác
- axit-bazơ, 86
- dị thể, 87
- đồng thể, 80
- enzim, 91
- Lindla, 291
- Ziglơ-Natta, 262, 300

Yếu tố không bão hòa, 171
Yperit, 620